Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk, 1960, No. 11

ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

11

НОЯБРЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1960

Адрес редакции: Москва, Ленинский проспект, 47
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР
Телефон В 7-00-13, доб. 15

Технический редактор *С. Н. Кондрашова*

Т-13975 Подписано к печати 19.XI.1960 г. Формат бумаги $70 \times 108^1/_{16}$ Бум. л. 5
Печ. л. 13,7+1 вкл. Уч-изд. л. 15 Тираж 3325 Заказ 3509

2-я типография Издательства Академии наук СССР, Москва, Шубинский пер., 10

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 11

С. З. МАКАРОВ, Т. И. АРНОЛЬД, Н. Н. СТАСЕВИЧ и Е. В. ШОРИНА

ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМ С КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

СООБЩЕНИЕ 21. ТРОЙНАЯ СИСТЕМА $Cu(OH)_2 — H_2O_2 — H_2O$

В противоположность щелочным металлам первой группы периодической системы Менделеева, перекисные соединения меди почти неизвестны. Соединения, содержащие медь, в большинстве случаев хорошие катализаторы разложения перекиси водорода и ряда других перекисных соединений. Это обстоятельство затрудняет получение перекиси меди, если в качестве окислителя применяется перекись водорода.

Попытки получения перекисных соединений меди делались неоднократно. Менделеев [1], затем Тенар [2], Крюсс [3], Мозер [4] указывали на возможность получения $CuO_2 \cdot H_2O$ обработкой гидроокиси меди растворами перекиси водорода при 0°. Других перекисных соединений меди в литературе не указывается. Броди [5] и Крюсс [3] в качестве окислителя применяли перекись натрия и Мозер [4] — озон. Этими методами не удавалось получить перекись меди в безводном состоянии, при дегидратации соединения $CuO_2 \cdot H_2O$ шел процесс распада и высушенный продукт содержал лишь небольшое количество активного кислорода. Неустойчивость $CuO_2 \cdot H_2O$ до известной степени может быть объяснена тем, что его можно рассматривать не только как моногидрат перекиси меди, но так же как соединение

$$Cu\begin{matrix} \diagup OOH \\ \diagdown OH \end{matrix}$$

т. е. содержащее в $Cu(OH)_2$ вместо гидроксильной группы OH, одну пергидроксильную — OOH.

В настоящей работе было решено исследовать процесс образования перекисных соединений меди действием на активную гидроокись меди (т. н. «голубую» гидроокись) растворами перекиси водорода до предельно возможных концентраций в широком интервале температур: от —36 до 20°.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

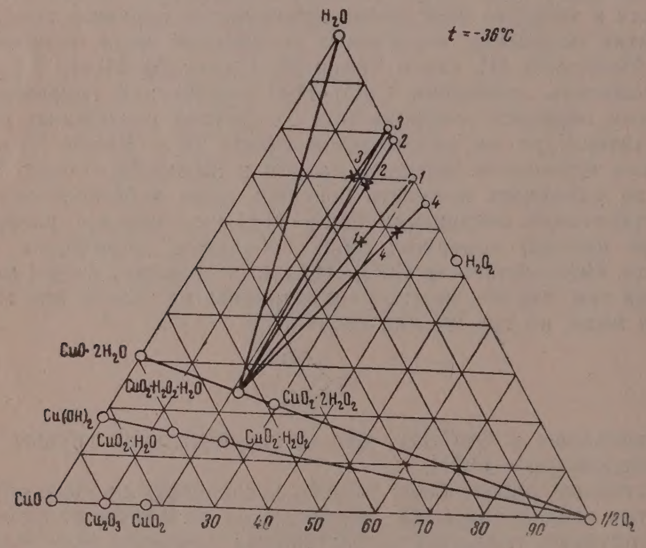
В качестве исходных материалов применялась H_2O_2 различных концентраций, тщательно очищенная от стабилизаторов вакуум-перегонкой и химически чистая гидроокись меди свежеприготовленная из $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Гидроокись меди из растворов сернокислой меди осаждалась не содержащим карбонатов едким натром в присутствии глицерина, с последующим промыванием дистиллированной водой. Полученная гидроокись меди голубого цвета хранилась в темноте. Гидроокись меди зеленоватого оттенка не применялась, в силу ее высокой каталитической активности с растворами H_2O_2. Исследование производилось обычными методами растворимости при температурах —36, —20, 0 и 20°, с нанесением данных химического анализа проб жидких фаз и остатка на треугольник Гиббса: $CuO—H_2O—{}^1/_2O_2^{акт}$.

Содержание активного кислорода определялось титрованием 0,1 N раствором $KMnO_4$ в кислой среде в присутствии борной кислоты. CuO — определялось по металлической меди, получаемой электролизом в сернокислом растворе после удаления активного кислорода. В жидкой фазе содержание растворенной меди ничтожно мало, порядка $10^{-4}\%$. Дополнительно были проведены опыты по определению содержания в жидкой фазе меди в расчете на CuO. Определение производилось электрофотоколориметром ФЭК-М в виде соединения с дитизоном при pH 2 с желтым светофильтром, с областью пропускания ~510 мμ.

В условиях проведенных исследований взаимодействие перекиси водорода с вводимой $Cu(OH)_2$ происходило быстро и практически равновесие можно было считать установившимся через 10—15 мин., после чего начиналось заметное разложение образовавшейся твердой фазы, тем более сильное, чем выше была температура опыта.

ДАННЫЕ ПО ИЗОТЕРМАМ РАСТВОРИМОСТИ СИСТЕМЫ $Cu(OH)_2 — H_2O_2 — H_2O$

Изотерма —36°. Изучение равновесий при —36° проведено за пределами кристаллизации льда от 40,75 до 73,20% в жидкой фазе (табл. 1).



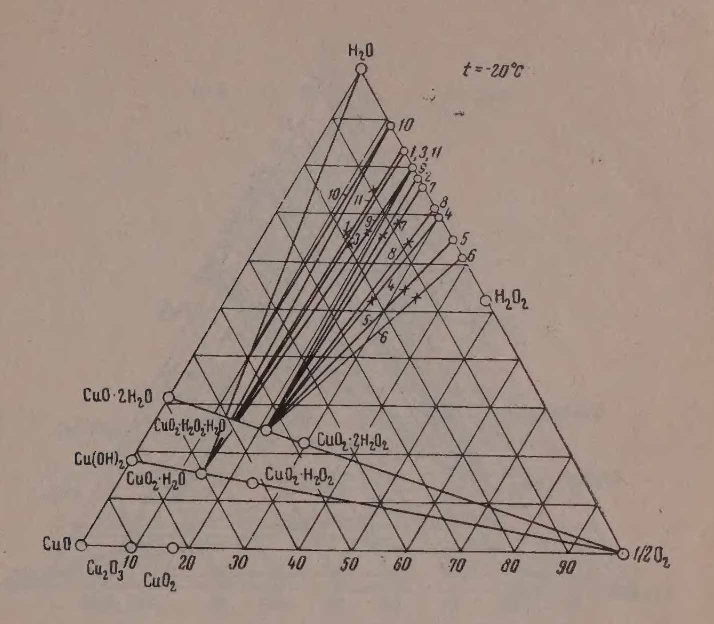
Фиг. 1. Изотерма —36° тройной системы $Cu(OH)_2—H_2O_2—H_2O$

На фиг. 1, в треугольнике Гиббса, направление лучей остатков отчетливо определяет, что в пределах изученных при —36° концентраций H_2O_2 в жидкой фазе (ж. ф.), единственной равновесной твердой фазой является новое, ранее неизвестное соединение $CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$.

Таблица 1

Состав жидкой фазы, вес. %			Состав остатка, вес. %			Твердые фазы
акт. O_2	H_2O_2	H_2O	акт. O_2	CuO	H_2O	
19,15	40,75	80,85	18,98	10,44	70,58	Лед+$CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$
21,61	45,92	78,39	22,05	8,96	68,99	$CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$
29,02	61,73	70,98	26,40	16,71	56,89	То же
33,04	70,00	66,94	—	—	—	»
35,45	73,20	65,55	32,38	8,41	59,21	»

Изотерма —20°. При 20° исследование проведено в интервале концентраций H_2O_2 в жидкой фазе 24,45—81,39% (табл. 2).



Фиг. 2. Изотерма —20° тройной системы $Cu(OH)_2—H_2O_2—H_2O$

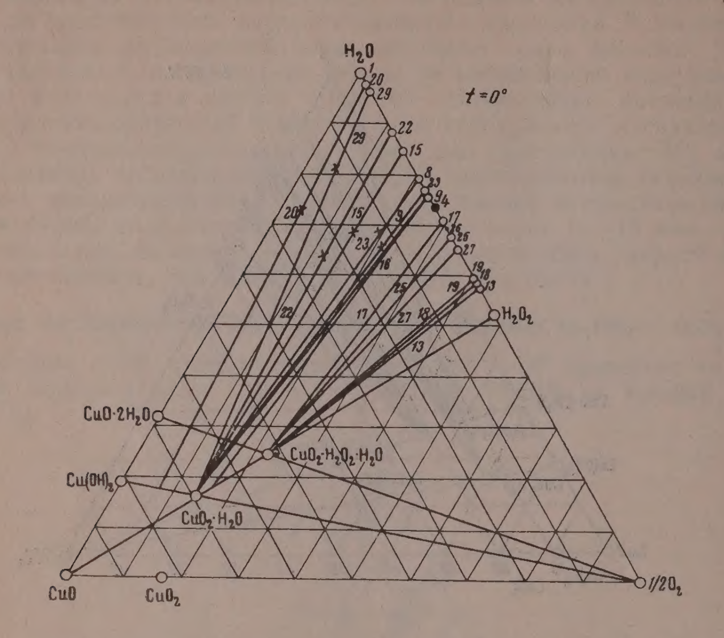
Из рассмотрения диаграммы (фиг. 2) следует, что при —20° наряду с установленной при —36° фазой $CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$ формируется и существует твердая фаза состава $CuO_2 \cdot H_2O$, ранее описанная в литературе. Моногидрат перекиси меди, в равновесном состоянии с раствором

Таблица 2

Состав жидкой фазы, вес. %			Состав остатка вес. %			Твердые фазы
акт. O_2	H_2O_2	H_2O	акт. O_2	CuO	H_2O	
11,51	24,45	88,49	11,32	9,96	78,72	Лед+$CuO_2 \cdot H_2O$
16,45	34,95	83,51	16,31	20,25	63,44	$CuO_2 \cdot H_2O$
16,46	34,97	83,49	16,00	18,66	65,34	То же
17,11	36,36	82,89	16,90	10,55	72,55	»
20,26	43,05	79,74	19,53	11,81	68,66	$CuO_2 \cdot H_2O + CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$
22,70	48,24	77,30	21,51	21,83	56,66	$CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$
23,80	50,57	76,20	22,92	9,50	67,58	То же
28,75	61,09	71,25	27,44	8,91	63,65	»
30,00	63,72	69,97	27,14	21,88	50,98	»
34,93	74,22	65,03	31,16	14,80	54,04	»
38,30	81,39	61,67	34,16	12,95	52,89	»

перекиси водорода выявлен в пределах концентраций H_2O_2 24,45—43,05%, т. е. как раз при концентрации обычного пергидроля. Выше 43,05% H_2O_2 в жидкой фазе образуется $CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$ как фаза с дальнейшим увеличением содержания активного кислорода.

Изотерма 0°. При 0° исследование проведено от 0 до 86,87% H_2O_2 в жидкой фазе. Данные исследований сведены в табл. 3. На диаграмме



Фиг. 3. Изотерма 0° тройной системы $Cu(OH)_2$—H_2O_2—H_2O

фиг. 3 данные табл. 3 представлены графически и показывают, что при температуре 0° имеются три твердые фазы:

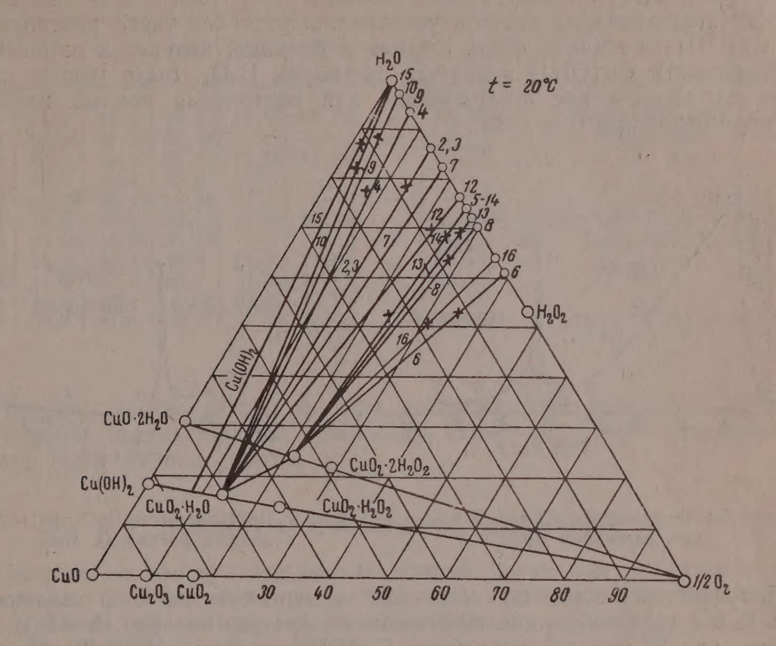
$Cu(OH)_2$ до содержания 4,33% H_2O_2 в жидкой фазе, далее $CuO_2 \cdot H_2O$ до 50,51% H_2O_2 и затем твердая фаза $CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$. Таким образом, характер перекисных фаз по сравнению с данными при —20° остается неизменным.

Таблица 3

Состав жидкой фазы, вес. %			Состав остатка, вес. %			Твердые фазы
акт. O_2	H_2O_2	H_2O	акт. O_2	CuO	H_2O	
2,04	4,33	97,96	4,00	20,15	75,85	$Cu(OH)_2 + CuO_2 \cdot H_2O$
3,82	8,11	96,18	5,31	11,88	82,81	$CuO_2 \cdot H_2O$
11,88	25,25	88,12	11,91	26,06	62,03	То же
15,55	33,04	84,45	14,50	16,72	68,78	»
20,87	44,35	79,13	19,17	12,70	68,13	»
22,78	48,41	77,22	21,21	13,99	64,80	»
23,77	50,51	76,23	21,49	17,40	61,11	$CuO_2 \cdot H_2O + CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$
29,52	62,73	70,48	26,36	15,56	58,08	$CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$
30,01	63,77	70,00	24,60*	19,12	56,28	То же
32,06	68,05	67,94	27,16	22,77	50,07	»
34,60	73,52	65,40	28,47	21,75	49,78	»
40,31	85,66	59,69	35,47	13,72	50,81	»
40,67	86,42	59,33	35,01	15,76	49,23	»
41,68	88,57	58,32	37,06	11,68	51,26	»

* Содержание активного кислорода уменьшено вследствие частичного разложения.

Изотерма 20°. При температуре 20° исследование было проведено до содержания 82,96% H_2O_2 в жидкой фазе и данные сведены в табл. 4.



Фиг. 4. Изотерма 20° тройной системы $Cu(OH)_2 - H_2O_2 - H_2O$

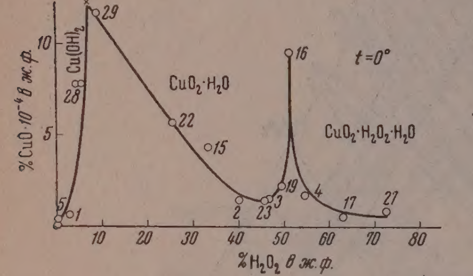
Таблица 4

Состав жидкой фазы, вес. %			Состав остатка, вес. %			Твердые фазы
акт. O_2	H_2O_2	H_2O	акт. O_2	CuO	H_2O	
0,24	0,51	99,76	2,20	12,58	85,22	$Cu(OH)_2 + CuO_2 \cdot H_2O$
1,74	3,70	98,26	3,00	12,47	84,53	$CuO_2 \cdot H_2O$
2,78	5,91	97,22	3,87	8,42	87,71	То же
6,60	14,02	93,40	7,12	16,12	76,76	»
14,06	29,80	85,94	13,29	16,10	70,61	»
14,06	29,88	85,95	13,19	16,20	70,61	»
17,70	37,61	82,30	16,79	9,06	74,15	»
23,45	49,61	76,55	22,10	8,86	69,04	»
25,70	54,61	74,30	24,84	8,67	66,49	$CuO_2 \cdot H_2O + CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$
26,40	56,10	73,60	23,84	25,00	51,16	$CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$
28,54	60,65	71,46	26,67	9,26	64,07	То же
29,69	63,09	70,31	38,37	7,67	53,95	»
35,50	75,44	64,50	31,65	18,25	50,10	»
39,04	82,96	60,96	35,02	11,80	53,18	»

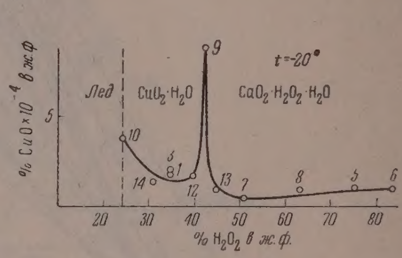
При 20° (фиг. 4) установленные при 0° твердые фазы остаются неизменными: до 0,51% H_2O_2 твердой фазой является $Cu(OH)_2$, далее до 54,61% H_2O_2 — $CuO_2 \cdot H_2O$ и, свыше 54,61% H_2O_2 в жидкой фазе стабильной твердой фазой является $CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$.

РАСТВОРИМОСТЬ $Cu(OH)_2$ В СИСТЕМЕ $Cu(OH)_2$-H_2O_2-H_2O

Границы существования твердых фаз: льда, $Cu(OH)_2$, $CuO_2 \cdot H_2O$ и $CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$, на диаграммах изотерм —36, —20, 0 и 20°, по методу остатков, довольно хорошо устанавливаются без учета растворимости $Cu(OH)_2$ в жидкой фазе. Учитывая большой интерес к изменению растворимости $Cu(OH)_2$ в водных растворах H_2O_2, было решено провести систематическое исследование для построения полных изотерм растворимости при 0 и —20°.



Фиг. 5. Растворимость CuO при 0° в водных растворах H_2O_2



Фиг. 6. Растворимость CuO при —20° в водных растворах H_2O_2

Полученные данные для 0 и —20° в пересчете на CuO сведены в табл. 5, 6 и графически соответственно на диаграммах фиг. 5 и 6.

Так, для 0° при растворимости $Cu(OH)_2$ в воде в $0{,}23 \cdot 10^{-4}\%$, характерно резкое увеличение в точках совместного существования двух твердых фаз: $Cu(OH)_2 + CuO_2 \cdot HO_2$ около $12{,}0 \cdot 10^{-4}\%$ CuO и $CuO_2 \cdot H_2O + CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$ около $9{,}51 \cdot 10^{-4}\%$ CuO.

Таблица 5

Состав жидкой фазы, вес. %				Твердые фазы
акт. O_2	H_2O_2	$X \cdot 10^{-4}$ CuO	H_2O	
0,0	0,0	0,23	100	Cu(OH)
1,16	2,47	0,55	93,84	То же
2,27	4,82	7,77	97,73	»
2,04	4,33	~12,0	97,96	$Cu(OH)_2 + CuO_2 \cdot H_2O$
3,89	8,26	11,6	96,11	$CuO_2 \cdot H_2O$
12,12	25,75	5,65	87,88	То же
15,77	33,51	4,4	84,23	»
19,06	40,50	1,5	80,94	»
21,71	46,13	1,55	78,29	»
21,96	46,66	1,5	78,04	»
23,30	49,51	2,25	76,70	»
23,80	50,57	9,51	76,20	$CuO_2 \cdot H_2O + CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$
26,21	55,10	1,79	73,79	$CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$
29,97	63,68	0,59	70,03	То же
34,13	72,52	0,85	65,87	»

Аналогичная картина наблюдается и на диаграмме растворимости при —20°: $CuO_2 \cdot H_2O + CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$ — $8{,}76 \cdot 10^{-4}\%$ CuO. Подобное повышение растворимости гидроокисей, по-видимому, характерно для систем с H_2O—H_2O_2 — малорастворимые гидроокиси элементов побочных подгрупп: меди, цинка и т. д.

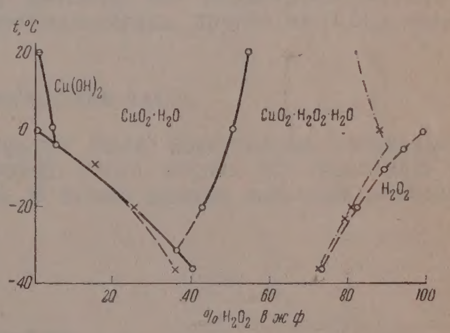
Таблица 6

Состав жидкой фазы, вес. %				Состав остатка, вес. %				Твердые фазы
$X \cdot 10^{-4}$ CuO	акт. O_2	H_2O_2	H_2O	CuO	акт. O_2	H_2O_2	H_2O	
3,88	11,5	24,4	75,6	12,40	11,72	—	75,88	Лед+$CuO_2 \cdot H_2O$
1,35	14,84	31,54	68,46	—	—	—	—	$CuO_2 \cdot H_2O$
2,00	16,2	34,4	65,6	13,48	16,25	—	70,27	То же
1,9	16,2	34,4	65,6	—	—	—	—	»
1,68	18,89	40,14	59,86	—	—	—	—	»
8,76	19,4	42,3	57,7	11,9	19,45	—	68,65	$CuO_2 \cdot H_2O + CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$
1,03	20,96	44,54	55,46	—	—	—	—	$CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$
0,51	24,0	51,1	48,9	11,9	22,83	—	65,27	То же
0,80	24,8	63,3	36,7	9,51	28,21	—	62,28	»
1,05	35,4	75,1	24,9	10,08	32,57	—	57,35	»
1,04	39,6	84,1	15,9	5,40	40,90	—	54,70	$CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O + H_2O_2$

Полученные диаграммы изотерм растворимости при 0 и —20° подтверждают, таким образом, полностью строй диаграмм, описанных в первой части данной работы.

ПОЛИТЕРМА СИСТЕМЫ $Cu(OH)_2$-H_2O_2-H_2O

Полученные экспериментальные данные позволяют установить температурные и концентрационные пределы существования выявленных при изучении тройной системы твердых фаз: льда, $Cu(OH)_2$, $CuO_2 \cdot H_2O$ и $CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$. Вследствие крайне незначительной растворимости $Cu(OH)_2$ (или CuO) в жидкой фазе политермическая диаграмма из пространственной практически превращается в плоскостную: проекцию $t°$ — % H_2O_2 (фиг. 7). На диаграмме линии границ кристаллизации льда и твердой H_2O_2 нанесены по хорошо известным данным системы H_2O_2—H_2O [6]. Значительное пространство диаграммы занимают два поля существования твердых фаз перекисного типа $CuO_2 \cdot H_2O$ и $CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$. Концентрационные пределы по H_2O_2 существования $CuO_2 \cdot H_2O$ в равновесии с жидкой фазой с повышением температуры имеют тенденцию расширяться, а $Cu(OH)_2$ и $CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$, наоборот, уменьшаться. При этом, в областях высоких концентраций H_2O_2 пределы определяются степенью устойчивости растворов перекиси водорода.



Фиг. 7. Концентрационные пределы существования твердых фаз в системе $Cu(OH)_2$—H_2O_2—H_2O

ВЫВОДЫ

1. При температурах —36, —20, 0 и 20° методом растворимости изучена тройная система $Cu(OH)_2$—H_2O_2—H_2O.

2. Кроме ранее известного перекисного соединения меди — $CuO_2 \cdot H_2O$ установлено наличие нового соединения, с бо́льшим содержанием

активного кислорода — $CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$, образующегося при повышенных концентрациях H_2O_2 в жидкой фазе.

3. В температурном интервале —36÷20° построена политермическая диаграмма, определяющая температурные и концентрационные, по H_2O_2, пределы существования равновесных твердых фаз системы: льда, $Cu(OH)_2$, $CuO_2 \cdot H_2O$ и $CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$.

4. Выполненные твердые фазы перекисного типа в дальнейшем были подвергнуты дополнительным термическим исследованиям. Соединение $CuO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$ послужило основой для синтеза безводной CuO_2.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
15.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Менделеев, Основы химии **2**, 715 (1895).
2. L. J. Thenard, Ann. chim. phys. (2), **9**, 51 (1818).
3. G. Krüss, Ber. **17**, 2594 (1884).
4. L. Moser, Z. anorgan. Chem. **54**, 127 (1907).
5. B. C. Brodie, Proc. Roy. Soc. **12**, 210 (1862).
6. К. Е. Миронов и А. Г. Бергман, Докл. АН СССР **81**, 1081 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 11

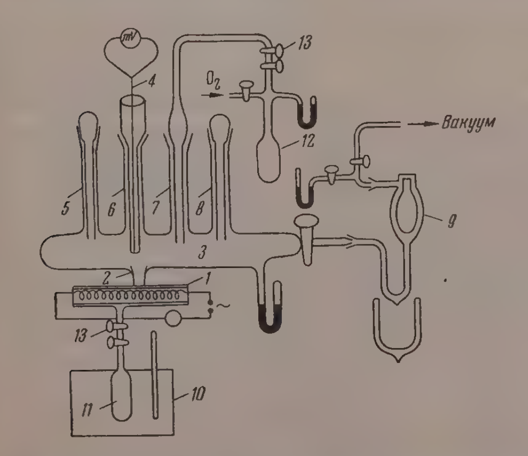
Л. И. АВРАМЕНКО и *Л. М. ПОСТНИКОВ*

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ С МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

Кинетика реакции метильных радикалов с молекулярным кислородом до последнего времени оставалась малоизученной. Имеется только одна работа Хора и Уолша [1], посвященная определению константы скорости этой реакции. Значительно больше было уделено внимания механизму взаимодействия метильного радикала с молекулой кислорода. Впервые механизм этой реакции был рассмотрен в работе Бейтса и Спенса [2]. Позднее ряд исследователей [3—9] изучали эту реакцию. Критический разбор работ, выполненных предыдущими авторами, привел нас к выводу о необходимости выяснения некоторых деталей механизма этой реакции. В частности, выявление первичных и вторичных продуктов этой реакции, измерение кинетики (констант скоростей) элементарных стадий, а также выявление побочных продуктов являются, как нам кажется, теми важными вопросами, которые ждут своего решения. Одним из наиболее важных вопросов о механизме этой реакции является образование формальдегида. Вопрос этот спорный, поскольку некоторые авторы [4, 9] считают, что перекисный радикал CH_3OO приводит к образованию формальдегида, другие же [1,5] в этом сомневаются.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для решения упомянутых вопросов была изготовлена установка, позволяющая вести опыты в условиях, более чистых по сравнению с условиями опытов других авторов. В наших опытах побочные реакции



Фиг. 1. Схема установки: *1* — трубка для пиролиза ацетона; *2* — сопло; *3* — реактор; *4* — термопара, *5, 6, 7, 8* — вводы для добавок O_2; *9* — съемная ловушка; *10* — термостат; *11* — сосуд с ацетоном; *12* — калиброванная колба; *13* — кран-вентиль.

(воздействие света в фотохимических реакциях), а также квадратичные реакции можно исключить. Схема такой установки представлена на фиг. 1. Главная особенность этой установки состоит в том, что источник

получения радикалов CH_3 (место термической диссоциации ацетона) отделен соплом от зоны реакции CH_3 и O_2. Установка представляет собой кварцевый реактор *3*, спаянный с другой кварцевой трубкой *1*, в которой производился пиролиз ацетона и продукты которого через сопло *2* подавались в реактор. Пары ацетона подавались в зону пиролиза с постоянной скоростью из термостатируемого сосуда *11*. Продукты пиролиза, в том числе метильные радикалы, вместе с ацетоном проходили через сопло в реактор, где смешивались с подаваемым через один из вводов *5—8* кислородом. Кислород поступал с постоянной скоростью из калиброванной колбы *12* через кран-вентиль *13*. Продукты реакции конденсировались в охлаждаемой жидким азотом съемной ловушке *9*, а затем поступали на анализ. Давление в реакторе измерялось ртутным манометром с отсчетным микроскопом с точностью 0,1 *мм* рт. ст.

Наряду с качественным изучением направления реакции на этой установке можно измерить константы скоростей первичных элементарных реакций. Для выполнения этой задачи был использован разработанный нами [10] метод определения констант скоростей реакций атомов и радикалов. Согласно этому методу [10] по измерениям скорости накопления гидроперекиси метила можно на основе принятой схемы механизма реакции определять эффективную константу скорости взаимодействия метильного радикала с молекулой кислорода. За основу была принята следующая общая схема механизма реакции:

$$CH_3 + O_2 \xrightarrow{k} CH_3OO \qquad , \quad k$$

$$CH_3 + CH_3 \left| \begin{array}{l} \xrightarrow{k_0^{р}} C_2H_6 \\ \xrightarrow[k_0^{д}]{} CH_4 + CH_2 \end{array} \right\} , \qquad k_0''' = k_0^{р} + k_0^{д} \text{ квадратичная гибель}$$

$$\left. \begin{array}{l} CH_3 + ст \xrightarrow{k_0'} \text{гибель на стенке} \\ CH_3 + CH_3COCH_3 \xrightarrow{k_0''} CH_4 + CH_3COCH_2 \end{array} \right\} \; k_0 = k_0' + k_0''(CH_3COCH_3) \text{ линейная гибель}$$

$$CH_3OO + CH_3COCH_3 \xrightarrow{k_2'''} CH_3OOH + CH_3COCH_2, \quad k_2'''$$

$$CH_3OO \left\langle \begin{array}{l} HCO + H_2O \\ H_2CO + OH \end{array} \right\} \qquad k_3,$$

где k — эффективная константа скорости образования перекисного радикала; $k_0^{р}$ — константа скорости рекомбинации метильных радикалов; $k_0^{д}$ — константа скорости диспропорционирования метильных радикалов; k_0''' — суммарная константа скорости квадратичной гибели метильных радикалов; k_0 — суммарная константа скорости линейной гибели метильных радикалов; k_2''' — константа скорости образования гидроперекиси метила; k_3 — константа скорости мономолекулярного распада перекисного радикала.

На основе этой схемы механизма согласно описанному ранее [10] методу для случая бимолекулярного процесса взаимодействия радикала CH_3 и молекулы O_2 получается уравнение:

$$\frac{1}{(CH_3OOH)_k} = \frac{a}{(CH_3)_0} + \frac{[k_0 + k_0'''(CH_3)_0]\,a}{k_1(O_2)_0(CH_3)_0}, \qquad (1)$$

где k_1 — константа скорости бимолекулярной реакции взаимодействия метильного радикала с молекулой O_2; $(CH_3OOH)_k$ — конечная концентрация

гидроперекиси метила; $(CH_3)_0$ — начальная концентрация метильного радикала; $(O_2)_0$ — начальная концентрация молекулярного кислорода; $1/a$ — доля начальной концентрации метильного радикала, уходящая на образование перекисного радикала. Для случая тримолекулярного механизма образования перекисного радикала получается уравнение:

$$\frac{1}{(CH_3OOH)_k} = \frac{a}{(CH_3)_0} + \frac{[k_0 + k_0''' (CH_3)_0]\, a}{k_2 (M) (O_2)_0 (CH_3)_0}, \quad (2)$$

где k_2 — константа скорости тримолекулярной реакции; (M) — концентрация третьей частицы. В случае когда в механизме образования перекисного радикала принимают участие как бимолекулярные, так и тримолекулярные процессы, получается уравнение:

$$\frac{1}{(CH_3OOH)_k} = \frac{a}{(CH_3)_0} + \frac{[k_0 + k_0''' (CH_3)_0]\, a}{[k_1 + k_2 (M)] (O_2)_0 (CH_3)_0}. \quad (3)$$

Уравнения (1) — (3) представляют собой уравнения прямых, из которых по измерениям величин $(CH_3OOH)_k$ в зависимости от $(O_2)_0$ (при постоянных температуре, давлении и $(CH_3)_0$) можно получить величину $k_1 + k_2 (M)$, если известна величина суммы $k_0 + k_0''' (CH_3)_0$.

Таким образом, нетрудно видеть, что в общем случае эффективная константа скорости реакции определяется как:

$$k = k_1 + k_2 (M) \quad (4)$$

Эффективная величина суммарной гибели метильного радикала $k_0 + k_0''' (CH_3)_0$ определялась путем, аналогичным описанному ранее [11] для этильного радикала. Применив рассуждения, изложенные в прежней статье [11], для определения суммарной гибели этильных радикалов, в струевых условиях опыта для случая преобладания квадратичной гибели метильного радикала получим уравнение:

$$\frac{(CH_3)_0}{(CH_3)_x} = 1 + \left[\frac{k_0 + k_0''' (CH_3)_0}{w}\right] \cdot x, \quad (5)$$

где $(CH_3)_x$ — концентрация метильных радикалов в реакционном сосуде на расстоянии X *см* от сопла; w — линейная скорость струи; X — расстояние от сопла до места, в котором проводится изменение концентрации метильного радикала.

Измеряя относительные концентрации $\frac{(CH_3)_0}{(CH_3)_x}$ метильного радикала для разных расстояний X, по предельным скоростям накопления гидроперекиси, величину суммарной гибели $k_0 + k_0''' (CH_3)_0$ можно получить из тангенса угла наклона прямой по уравнению (5). Произведение тангенса угла наклона и линейной скорости струи дает искомую суммарную величину. Справедливость измерения относительных концентраций метильного радикала по отношению предельных скоростей накопления гидроперекиси метила вытекает из пропорциональной зависимости предельной скорости накопления перекиси от концентрации метильного радикала. Таким образом, для получения величины k нашим методом необходимо определить зависимость выхода гидроперекиси от концентрации молекулярного кислорода, подаваемого сначала через один ввод, а затем предельные выхода гидроперекиси при подаче кислорода в разные вводы.

В том случае, если опытные данные удовлетворяют уравнению (5) и если квадратичная гибель преобладает над линейной, представляется воз-

можным определить константу скорости квадратичной гибели k_0'''. Для этого необходимы, в свою очередь, определения начальной концентрации метильного радикала $(CH_3)_0$. Концентрацию метильного радикала можно определить разными путями. В частности, она может быть определена из отрезка $b = \frac{a}{(CH_3)_0}$, отсекаемого прямой [см. уравнение (3)] на оси ординат. Для этого, в свою очередь, необходимо определить величину a. Из принятой схемы механизма реакции получается:

$$a = 1 + \frac{k_3}{k_2'''\,(CH_3COCH_3)}\,. \qquad (6)$$

Следовательно, получается уравнение

$$b = \frac{1}{(CH_3)_0} + \frac{k_3}{k_2'''\,(CH_3COCH_3)}\,. \qquad (7)$$

Выражение (7) представляет собой уравнение прямой с переменным b и (CH_3COCH_3). Построив прямую по опытным точкам, нетрудно определить как величину $(CH_3)_0$, так и отношение констант k_3/k_2'''.

В частном случае, когда скорость распада перекисного радикала CH_3OO, характеризуемая константой k_3, меньше скорости образования гидроперекиси метила, характеризуемой величиной $k_2'''(CH_3COCH_3)$, т. е. когда

$$\frac{k_3}{k_2'''(CH_3COCH_3)} < 1;$$

из (6) получим $a \simeq 1$, а из (7) получим:

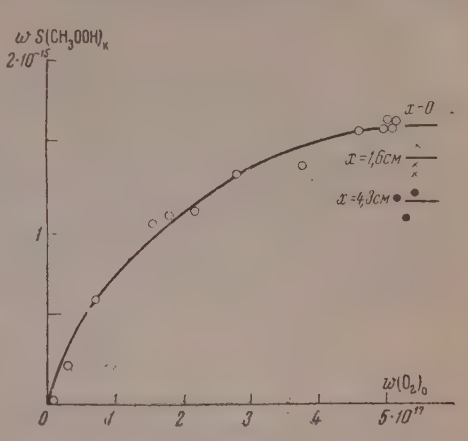
$$b \simeq \frac{1}{(CH_3)_0}$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Сначала нужно было выявить главные направления реакции. Среди вероятных продуктов реакции согласно общей схеме механизма можно было ожидать: гидроперекись метила, формальдегид и окислы углерода. В опыте были обнаружены: гидроперекись и двуокись углерода. Гидроперекись метила определялась количественно двумя методами: титрованием полученного конденсата в кислой среде йодометрическим способом и полярографическим методом. Для идентификации гидроперекиси метила полярографическим методом и для градуировки полярографа была синтезирована гидроперекись метила по прописи Рихе [12]. Поиски формальдегида велись качественно при помощи очень чувствительной реакции Римини (солянокислый фенилгидразин+красная кровяная соль+HCl). Двуокись углерода определялась титрованием в ацетоне с тимол-синим.

В результате было установлено, что главным кислородсодержащим продуктом реакции является гидроперекись метила. Формальдегида обнаружить не удалось даже в следах. Поскольку можно было ожидать появления формальдегида при более высокой температуре, поиски формальдегида велись в температурном интервале 100—450°. Однако и при этой температуре обнаружить формальдегид не удалось. Двуокись углерода обнаруживалась в количествах ~30% от количества гидроперекиси. Таким образом, двуокись углерода не является главным продуктом реакции и имеет, по-видимому, вторичное происхождение. Окись углерода не определялась, поскольку она получается главным образом из ацетона при термической диссоциации.

Многочисленными измерениями было показано, что в широком интервале изменения температуры и скорости струи зависимость накопления гидроперекиси от добавок молекулярного кислорода в зону реакции описывается характерной для первичного продукта [13] кривой с насыщением. На фиг. 2 приведена укороченная кривая такого типа, полученная при 100° и общем давлении $P_{об}=0{,}6$ *мм.* рт. ст.



Фиг. 2. Зависимость скорости накопления гидроперекиси метила от скорости потока $w(O_2)_0$ молекулярного кислорода:

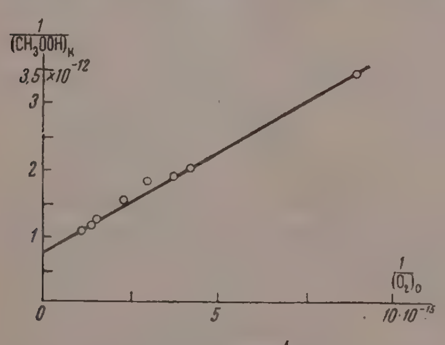
1 — кривая при подаче кислорода к соплу на расстоянии от сопла в 0 *см*; *2* — отрезок кривой при подаче кислорода на расстояние в 1,6 *см* от сопла; *3* — отрезок кривой при подаче кислорода на расстояние в 4,3 *см* от сопла

Первичный характер гидроперекиси метила в условиях опыта согласно нашему методу [10] обеспечивает линейную зависимость между обратными конечными концентрациями гидроперекиси и обратным значением начальных концентраций молекулярного кислорода по формулам [(1)—(3)]. На фиг. 3 представлена такая зависимость по данным опытов, изображенных на фиг. 2.

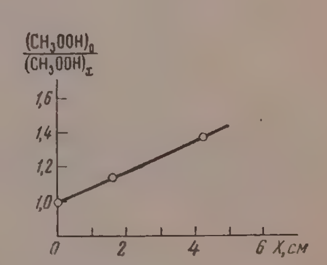
На фиг. 3 по отрезку на оси ординат получается величина $\frac{u}{(CH_3)_0}=7{,}8\cdot10^{-13}$, а по тангенсу наклона прямой получается значение величины отношения

$$\frac{k}{k^0+k'''_0(CH_3)_0}=2{,}63\cdot10^{-15}$$

Для вычисления абсолютного значения константы скорости реакции k необходимо определить значение суммы $k_0+k_0'''(CH_3)_0$. Эта сумма определяется из линейной, описываемой уравнением (5) зависимости между относительной концентрацией метильных радикалов и расстоянием от сопла. На фиг. 4 представлена такая зависимость, полученная по данным фиг. 2. Относительная концентрация метильных радикалов $\frac{(CH_3)_0}{(CH_3)_x}$ определялась по предельным скоростям накопления гидропере-



Фиг. 3. Зависимость $\frac{1}{(CH_3OOH)_к}$ от обратного значения начальной концентрации молекулярного кислорода



Фиг. 4. Зависимость относительных концентраций метильного радикала от расстояния от сопла

киси при подаче кислорода на разные расстояния от сопла. На фиг. 4 получается $k_0+k_0'''(CH_3)_0=46{,}7$ сек$^{-1}$. Максимальная погрешность этой суммы оценивается в 35%. Линейная скорость струи в этих опытах была $w=550$ *см/сек*.

Следовательно, величина $k=1{,}23\cdot10^{-13}$ *см*^{3}*сек*$^{-1}$. Полученные данные позволяют также произвести оценку абсолютного значения величины константы скорости квадратичной гибели метильных радикалов k_0'''. Обращаясь к фиг. 4, видим, что опытные точки хорошо укладываются на прямую линию, а это, согласно уже описанному [11], свидетельствует о преобладании квадратичной гибели над линейной. Следовательно, без большой погрешности получается равенство: $k_0'''(CH_3)_0= =46{,}7$ *сек*$^{-1}$. Таким путем оказывается, что для определения величины k_0''' необходимо знать начальную концентрацию метильных радикалов $(CH_3)_0$. Из фиг. 3 мы уже получили значение

$$b=\frac{a}{(CH_3)_0}=7{,}8\cdot10^{-13}\text{см}^3.$$

Если принять минимальное значение величины a, а оно равно единице, то из фиг. 3 получается минимальное значение $(CH_3)_0$. Таким путем получается $(CH_3)_0\geqslant1{,}28\cdot10^{12}$. А тогда

$$k_0'''=\frac{46{,}7}{(CH_3)_0} \quad \text{или}$$

$$k_0'''\leqslant3{,}65\cdot10^{-11}\text{см}^3\cdot\text{сек}^{-1}\cdot\text{молекул}^{-1}$$

Полученный результат оценки величины k_0''' удовлетворительно согласуется с данными авторов, представленными в табл. 1.

Таблица 1

Температура, °К	Давление *p, мм* на рт. ст.	Молекула третьей частицы	k_0'''	Литературные ссылки
400—450	10—50	CH_3COCH_3	$7{,}4\cdot10^{-11}$	[14]
600	0,2	$Hg(CH_3)_2$	$1{,}8\cdot10^{-12}$	[15]
1125	15,5	$[(CH_3)_3CO]_2$	$0{,}67—1{,}14\cdot10^{-11}$	[16]
438	10	Гелий	$6{,}1\cdot10^{-11}$	[17]
434	9	CH_3COCH_3	$2{,}34\cdot10^{-11}$	[18]
	0,2—20	Гелий	$2\cdot10^{-11}$	[19]
		CH_3COCH_3	$6\cdot10^{-11}$	[20]

Были проведены опыты также при температурах 200 и 300°. В этих сериях опытов получены кривые, аналогичные кривым, представленным на фиг. 2—4. Результаты опытов, полученные при разных температурах и давлении в 0,6 *мм*, представлены в табл. 2. Максимальная погрешность величины k оценивается в 50%.

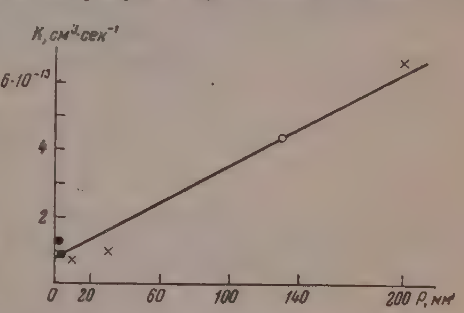
Таблица 2

Температура, °К	$k_0+k_0'''(CH_3)_0$	$a/(CH_3)_0$	k, *см*^{3}$\cdot$*сек*$^{-1}$
373	46,7	$7{,}8\cdot10^{-13}$	$1{,}2\cdot10^{-13}$
473	62,2	$9{,}1\cdot10^{-13}$	$1{,}3\cdot10^{-13}$
573	70,5	$6{,}1\cdot10^{-13}$	$1{,}8\cdot10^{-13}$

Из табл. 2 видно, что взаимодействие метильного радикала с кислородом идет практически без энергии активации. Для выяснения вопроса о влиянии третьей частицы на величину эффективной константы k были проведены измерения k при давлениях ацетона 0,6; 3 и 3,5 *мм*. Результаты этих измерений показали в пределах погрешности опыта отсутствие влияния давления на

величину k. Константа k при давлениях 3 и 3,5 *мм* оказалась равной $0{,}9 \cdot 10^{-13}$ *см*^{3}*.сек*$^{-1}$. В работе Хора и Уолша [1] обнаружено влияние третьей частицы на величину k в интервале давлений 10—200 *мм*, причем было отмечено, что при 10 *мм* это влияние выражается в меньшей степени, чем при давлениях 30—200 *мм*. Хор и Уолш [1] для объяснения уменьшения влияния давления на величину k высказали предположение о росте важности бимолекулярной реакции $CH_3 + O_2 \rightarrow CH_3OO^*$ при низких давлениях.

На фиг. 5 представлена зависимость k от давления ацетона в широком интервале давлений. На этом рисунке крестиками обозначены величины, полученные из опытов Хора и Уолша; точками обозначены величины, полученные нами, и кружком обозначена величина, полученная Моркотом и Нойесом [3]. Как видно из фиг. 5, через все точки, полученные разными авторами, можно провести прямую, отсекающую на оси ординат отрезок. Учитывая большой разброс экспериментальных точек, можно считать, что прямая удовлетворительно проходит через все точки. Существенным на фиг. 5 является то, что прямая не идет в начало координат, а отсекает некий отрезок на оси ординат. Эту прямую можно было бы провести в начало координат, если бы не было наших измерений k при малых давлениях. Наши измерения не позволяют этого сделать. Таким образом, совокупность опытов нескольких авторов устанавливает закон влияния третьей частицы (ацетона) на эффективную константу скорости взаимодействия метильного радикала и молекулы кислорода. Этот закон в общем виде описывается формулой (4). Пользуясь фиг. 5, можно определить как бимолекулярную константу k_1, так и тримолекулярную k_2. Однако такое рассмотрение полученных результатов не раскрывает полностью структуру констант k_1 и k_2. Оно указывает только, что k_1, есть константа бимолекулярная, а k_2 — тримолекулярная. Какие же конкретные элементарные реакции описываются этими константами — не ясно.



Фиг. 5. Зависимость эффективной константы скорости реакции метильного радикала с молекулярным кислородом от давления ацетона

Для выяснения конкретных элементарных реакций, описывающихся константами k_1 и k_2, для выяснения структуры констант k, k_1 и k_2, рассмотрим частную схему механизма взаимодействия метильных радикалов с молекулярным кислородом, приводящую к образованию перекисного радикала:

$$CH_3 + O_2 \rightarrow CH_3OO^* \qquad k'_1$$

$$CH_3 + O_2 + M \rightarrow CH_3OO + M \qquad k'_2$$

$$CH_3OO^* \rightarrow CH_3 + O_2 \qquad k'_4$$

$$CH_3OO^* + M \rightarrow CH_3OO + M \qquad k'_5$$

$$CH_3OO^* \rightarrow \text{кислородсодержащие продукты} \qquad k'_6$$

$$CH_3OO^* \rightarrow CH_3OO + h\nu \qquad k'_7$$

$$CH_3OO^* + RH \rightarrow CH_3OOH + R \qquad k'_8$$

$$CH_3OO + RH \rightarrow CH_3OOH + R \qquad k'_9$$

Применяя условие стационарности $d(CH_3OO^{\bullet})/dt = 0$ и проделав несложные преобразования, подобные уже описанным ранее [21], получим структуру эффективной константы в виде:

$$k = k_2'(M) + \frac{k_1'[k_6' + k_7' + k_8'(RH) + k_5'(M)]}{k_4' + k_6' + k_7' + k_8'(RH) + k_5'(M)}. \quad (8)$$

Уравнение (8) можно представить графически, аналогично тому, как это было показано ранее [21], либо кривой с насыщением, либо прямой. Кривая с насыщением получается только в случае преобладания второго слагаемого в уравнении (8) над первым. Прямая же может получаться в двух случаях. Во-первых, в случае, когда первое слагаемое уравнения (8) преобладает над вторым, т. е. при условии

$$k_2'(M) \gg \frac{k_1'[k_6' + k_7' + k_8'(RH) + k_5'(M)]}{k_4' + k_6' + k_7' + k_8'(RH) + k_5'(M)}. \quad (9)$$

Во-вторых, когда преобладания первого слагаемого над вторым не имеется, но когда второй член уже достиг своего насыщения и не зависит от давления, т. е. при условии

$$k_2'(M) \ll k_1'. \quad (10)$$

Насыщение у кривой наступает при условии:

$$\frac{k_6' + k_7' + k_8'(RH) + k_5'(M)}{k_4' + k_6' + k_7' + k_8'(RH) + k_5'(M)} = 1.$$

Поскольку на опыте (фиг. 5) получается прямая в большом интервале давлений и поскольку прямая отсекает на оси ординат отрезок, то очевидно, что в нашем случае осуществляется условие (10). Таким путем уравнение (8) переходит в приближенное равенство

$$k = k_2'(M) + k_1'. \quad (11)$$

Уравнение (11) описывает опытную прямую (фиг. 5) и отличается от уравнения (4) только тем, что теперь выявляются конкретные элементарные реакции, описываемые бимолекулярной константой k_1' и тримолекулярной k_2'.

Опытная прямая (фиг. 5) и уравнение (11) позволяют определить абсолютное значение констант скоростей бимолекулярной и тримолекулярной реакции. Значение константы скорости бимолекулярного процесса $CH_3 + O_2 \xrightarrow{k_1'} CH_3OO^{\bullet}$ получается из отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат. Из фиг. 5 получаем:

$$k_1' = 0{,}8 \cdot 10^{-13}\ см^3 \cdot сек^{-1} \cdot молекул^{-1}.$$

Величина константы скорости тримолекулярного процесса

$$CH_3 + O_2 + M \xrightarrow{k_2'} CH_3OO + M,$$

получается из тангенса угла наклона прямой

$$k_2' = 1{,}35 \cdot 10^{-31}\ см^6 \cdot сек^{-1} \cdot молекул^{-2}.$$

ВЫВОДЫ

1. Исследован механизм взаимодействия метильных радикалов с молекулярным кислородом при давлениях в области 0,5—3,5 *мм* и температурах 100—450°.

2. В качестве продуктов реакции обнаружены гидроперекись метила и двуокись углерода. Главным из обнаруженных кислородсодержащих продуктов является гидроперекись.

3. Формальдегид при взаимодействии метильных радикалов с кислородом не образуется.

4. Измерена эффективная константа скорости элементарной реакции метильного радикала с молекулой кислорода.

5. Определено абсолютное значение констант скоростей элементарных реакций: бимолекулярной $CH_3 + O_2 \rightarrow CH_3OO^*$ и тримолекулярной $CH_3 + O_2 + M \rightarrow CH_3OO + M$.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
23.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. D. E. Hoare, A. D. Walsch, Trans. Faraday Soc. **53**, 1102 (1957).
2. J. R. Bates. R. Spence. J. Amer. Chem. Soc. **53**. 1689 (1931).
3. F. B. Marcotte. W. A. Noyes, Disc. Faraday Soc. **10**. 236 (1951)
4. А. Б. Налбандян, Ж. физ. химии **22**, 1443 (1948).
5. R. B. Martin, W. A. Noyes, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 4183 (1953).
6. J. A. Gray, J. Chem. Soc. **1952**, 3150.
7. G. R. Hoey, K. O. Kutschke, Canad. J. Chem. **33**, 496 (1955).
8. P. L. Hanst, J. G. Calvert, J. Phys. Chem. **63**, 71 (1959).
9. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1958, стр. 89.
10. Л. И. Авраменко, Р. В. Колесникова и Л. М. Постников, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., **1958**, 277.
11. Л. И. Авраменко и Р. В. Колесникова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1960**, 806.
12. A. Rieche, Ber. **62**, 2468 (1929).
13. Л. И. Авраменко и Р. В. Колесникова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1955**, 386. Сб.: Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе. Изд. АН СССР 1955, стр. 187.
14. R. Gomer and G. B. Kistiakowsky, J. Chem. Phys. **19**, 85 (1951).
15. R. W. Durham and E. W. R. Steacie, J. Chem. Phys. **20**, 582 (1952).
16. F. P. Lossing and A. W. Tickner, J. Chem. Phys. **20**, 907 (1952).
17. G. B. Kistiakowsky and E. K. Roberts, J. Chem. Phys. **21**, 1637 (1953).
18. K. U. Ingold and F. P. Lossing. J. Chem. Phys. **21**, 1135 (1953).
19. E. W. R. Steacie, J. Chem. Soc. **1956**, 3986.
20. R. F. Dodd and E. W. R. Steacie, Proc. Soc. **A223**, 283 (1954).
21. Л. И. Авраменко и Р. В. Колесникова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 989.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 11

Г. СТЕГНЕР, А. П. РУДЕНКО и А. А. БАЛАНДИН

УГЛЕОБРАЗОВАНИЕ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ ИЗОПРОПИЛОВОГО, Н.ГЕКСИЛОВОГО СПИРТОВ И ЦИКЛОГЕКСАНОЛА НА КАТАЛИЗАТОРЕ МЕДЬ-СИЛИКАГЕЛЬ

В предыдущих работах [1, 2] показано, что при разложении этилового спирта на катализаторе медь-силикагель имеют место два механизма образования смоло- и углеобразных веществ при повышении температуры от 200 до 950°. Низкотемпературный механизм (200—600°) представляет собой поликонденсацию ацетальдегида, предварительно получающегося при каталитической дегидрогенизации спирта; высокотемпературный (750—950°) — поликонденсацию исходного спирта или некоторых других продуктов его превращения. В процессе поликонденсации ацетальдегида по низкотемпературному механизму прослежен ряд элементарных стадий: конденсация, дегидратация, циклизация, чередование которых в определенном порядке приводит к построению полициклических молекул ароматических углеводородов и кислородных производных, составляющих вещество смол и угля. Представляло интерес расширить исследование на примере других спиртов.

В данной работе мы провели сравнение механизмов углеобразования при разложении изопропилового, н.гексилового спиртов и циклогексанола на том же катализаторе и в том же температурном интервале, что и в случае этилового спирта.

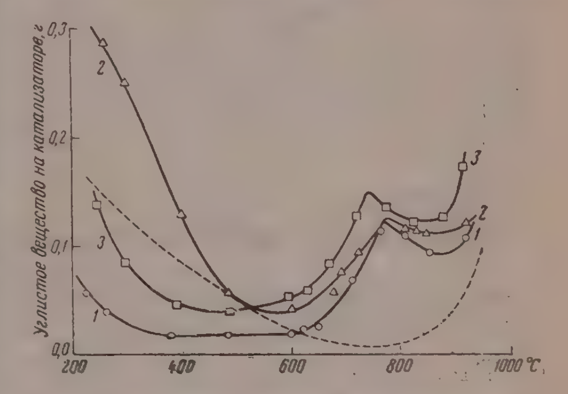
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа проводилась по такой же методике, как и в предыдущих случаях [1, 2], в проточной установке для гетерогенно-каталитических исследований с вставным кварцевым реактором при атмосферном давлении и объемной скорости пропускания жидкого реагирующего вещества, равной 2,25 час$^{-1}$. Для каждого опыта бралась свежая порция катализатора в количестве 4 *мл*. Реактор с катализатором взвешивался на аналитических весах до и после опыта. Уголь определялся по разности. Смолообразные продукты поликонденсации, осаждавшиеся на стенках холодной части каталитической трубки, после опыта смывались хлороформом и также количественно учитывались. Заметное выделение смолообразных продуктов на стенках трубки наблюдалось только при температуре опытов выше 700°. Смолообразные продукты, содержавшиеся в низкотемпературном углистом веществе и способные отогнаться из него при повышении температуры, нами не учитывались отдельно. За углистое вещество принимались все продукты уплотнения, оставшиеся на катализаторе после окончания опыта и получасовой промывки азотом при температуре опыта. Употреблявшиеся в работе спирты специально сушились и перегонялись. Они имели следующие константы: изопропиловый спирт — т. кип. 82° (758 *мм*); n_D^{20} 1,3774; d_4^{20} 0,7856; н.гексиловый спирт — т. кип. 157,1° (751 *мм*); n_D^{22} 1,4172; d_4^{20} 0,8180; циклогексанол — т. пл. 22—24°; n_D^{22} 1,4662; d_4^{25} 0,9453. Альдегиды и кетоны определялись путем поглощения раствором солянокислого гидроксиламина и титрования его щелочью. Олефины в катализате определялись

методом бромных чисел. Газы анализировались на газоанализаторе ВТИ и на аппарате для термо-газовой хроматографии. Производились качественные исследования состава смол по ультрафиолетовым спектрам.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

На фиг. 1 представлен ход изменений скорости образования углистого вещества на катализаторе при разложении изопропилового, н.гексилового спиртов и циклогексанола. На этой же фигуре для сравнения нанесена соответствующая кривая для этилового спирта, полученная ранее [1, 2]. В случае этилового спирта изменение скорости углеобразования ранее нами было объяснено существованием двух механизмов углеобразования: низко- и высокотемпературного. Для объяснения наблюдаемого хода скоростей углеобразования в рассматриваемых случаях надо допустить, подобно этому, существование трех механизмов углеобразования: низкотемпературного (от 200 до 600°), высокотемпературного (выше 750°) и промежуточного (от 600 до 750°). В отличие от этилового спирта, в случае изопропилового, н.гексилового спиртов и циклогексанола, появляется третий механизм, промежуточный между низко- и высокотемпературным. Температурное положение низко- и высокотемпературного механизма для всех исследованных спиртов, включая и этиловый, одинаковое. Очевидно, есть нечто общее и в особенностях этих двух механизмов.



Фиг. 1. Зависимость скоростей углеобразования от температуры при разложении изопропилового *(1)*, н. гексилового *(2)* спиртов и циклогексанола *(3)* на катализаторе медь-силикагель. Прерывистой линией нанесены соответствующие данные для этилового спирта.

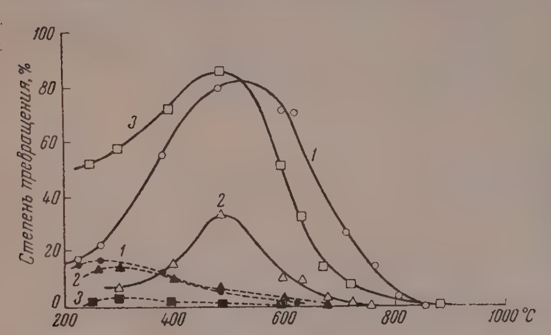
Низкотемпературный механизм углеобразования при разложении этилового спирта, как показано [1, 2], состоит в поликонденсации ацетальдегида, предварительно получающегося в результате каталитической дегидрогенизации спирта. В случае изопропилового, н.гексилового спиртов и циклогексанола механизм низкотемпературного углеобразования, очевидно, также представляет собой поликонденсацию ацетона, гексилового альдегида и циклогексанона, предварительно получающихся при каталитической дегидрогенизации исходных спиртов:

$$(CH_3)_2CH{-}OH \xrightarrow[200-600^\circ]{Cu-SiO_2} (CH_3)_2C{=}O + H_2$$

$$C_5H_{11}\cdot CH_2OH \xrightarrow[200-600^\circ]{Cu-SiO_2} C_5H_{11}\cdot C\langle^{O}_{H} + H_2$$

$$C_6H_{11}{-}OH \xrightarrow[200-600^\circ]{Cu-SiO_2} C_6H_{10}{=}O + H_2$$

В этом убеждает параллелизм между ходом изменений скоростей углеобразования по низкотемпературному механизму (см. фиг. 1) и ходом изменений скоростей дегидрогенизации исходных спиртов (фиг. 2). Там, где скорости дегидрогенизации велики,— высоки и скорости образования продуктов конденсации, и наоборот. Низкотемпературный механизм исчезает совсем в условиях полного подавления дегидрогенизации спиртов конкурирующим процессом дегидратации (в области 600°), когда в сфере реакции исчезают альдегиды и кетоны. В случае н.гексилового спирта, дающего гексиловый альдегид, скорость углеобразования значительно выше, чем в случае циклогексанола и изопропилового спирта, дающих при дегидрогенизации кетоны (см. фиг. 1), что также подтверждает правильность представления о низкотемпературном механизме углеобразования как о поликонденсации продуктов дегидрогенизации исходных спиртов, ибо гексиловый альдегид, действительно, должен быть более способным к поликонденсации, чем кетоны.



Фиг. 2. Изменения скоростей дегидрогенизации (прерывистые линии) и дегидратации (сплошные линии) изопропилового *(1)*, н.гексилового *(2)* спиртов и циклогексанола *(3)* на катализаторе медь-силикагель при повышении температуры

В температурной области низкотемпературного механизма и выше идут процессы каталитической дегидратации исходных спиртов с образованием олефинов:

$$(CH_3)_2CHOH \xrightarrow[200-750^\circ]{Cu-SiO_2} CH_3-CH=CH_2+H_2O$$

$$C_6H_{13}OH \xrightarrow[200-750^\circ]{Cu-SiO_2} C_6H_{12}+H_2O$$

$$C_6H_{11}-OH \xrightarrow[200-750^\circ]{Cu-SiO_2} C_6H_{10}+H_2O$$

Из фиг. 1 и 2 следует, что, несмотря на развитие процессов дегидратации при повышении температуры до 500°, скорость углеобразования падает и достигает минимума как раз в области максимального развития этих процессов.

Указанные олефины, очевидно, не являются исходным материалом для углеобразования в температурных условиях низкотемпературного механизма, т. е. низкотемпературный механизм осуществляется как чистая поликонденсация альдегидов и кетонов. Его можно представить следующей общей схемой:

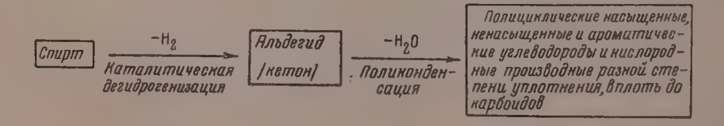


Схема применима ко всем исследованным нами спиртам, включая и этиловый. Процессы поликонденсации альдегидов и кетонов в случае изопропилового, н.гексилового спиртов и циклогексанола должны со-

стоять (аналогично процессу поликонденсации ацетальдегида в условиях дегидрогенизации этилового спирта) из многостадийного чередования некоторых простейших реакций: конденсации, дегидратации и циклизации. В результате многократного повторения этих реакций происходит образование и последовательный рост все более сложных и все более высокомолекулярных продуктов.

При повышении температуры выше 600° становится возможным углеобразование путем поликонденсации олефинов, продуктов дегидратации исходных спиртов. Скорость углеобразования по этому механизму (выше мы обозначили его условно «промежуточным») повышается с дальнейшим ростом температуры.

В правильности такого понимания промежуточного механизма углеобразования, сменяющего в рассматриваемых случаях низкотемпературный механизм, убеждают следующие факты. Промежуточный механизм имеет место до 750°, пока в продуктах разложения исследованных спиртов еще содержатся заметные количества пропилена, гексилена и циклогексена (см. фиг. 2) и пока состав продуктов разложения не

Таблица 1

Состав газообразных продуктов разложения спиртов на катализаторе медь-силикагель

Исходный спирт	Компоненты газа	Состав газа, об. % при температуре							
		200°	300°	400°	500°	600°	700°	800°	900°
Изопропиловый	H_2	66	52	20	2	13	18	14	20
	CO	0	0	0	0	1,5	14	17	20
	C_nH_{2n+2}	0	0	0	1	2	30	48	50
	C_nH_{2n}	32	47	79	97	83	38	21	12
н.Гексиловый	H_2	100	91	75	48	9	12	15	26
	CO				1	6	14	18	15
	C_nH_{2n+2}				31	32	33	38	42
	C_nH_{2n}				7	50	42	29	17
Циклогексанол	H_2		100		89	30	16	18	30
	CO		0		0	2	18	17	15
	C_nH_{2n+2}		0		3	25	28	33	42
	C_nH_{2n+2}		0		9	42	42	30	10

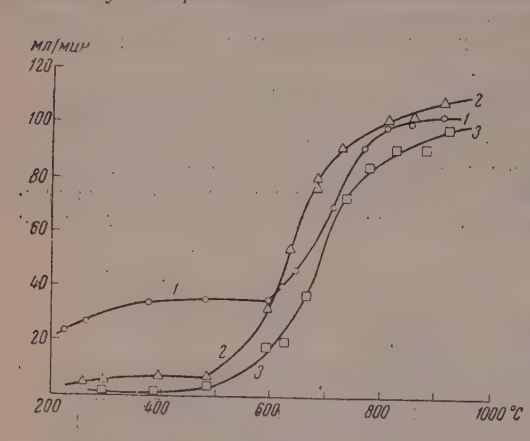
Таблица 2

Состав углеводородной части газообразных продуктов разложения изопропилового и н.гексилового спиртов на катализаторе медь-силикагель (термо-газовая хроматография)

Исходный спирт	Температура, °C	Состав углеводородной части газа, об. %						
		CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_2H_4	C_3H_6	C_4H_8	C_2H_2
Изопропиловый	620	4	1	2	1	76		
	650	9	2	3	2	71		
	715	30	3	4	13	16		
	765	40	3	4	20	3		
	810	41	3	5	19	2		
	850	42	2	6	16	1		Следы
н.Гексиловый	690	25	11	3	36	7		
	760	27	8	2	28	4	3	
	930	34	6	2	20	2		

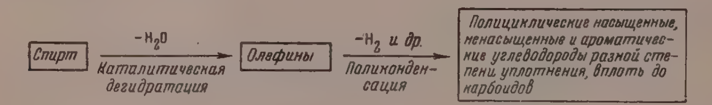
станет практически одинаковым для всех спиртов (табл. 1 и 2). Существование промежуточного механизма отражается также на скоростях выделения газообразных продуктов (фиг. 3). В области промежуточного механизма наблюдается сильный рост скорости выделения газов с повышением температуры, в области же низко- и высокотемпературного механизмов эти скорости почти не изменяются.

Подтверждением предложенного понимания промежуточного механизма углеобразования являются также наблюдения, произведенные нами в случае пиролиза н.гексана и н.гептана, циклогексана и метилциклогексана на силикагеле [3], когда была отмечена смена одного механизма углеобразования, состоящего в поликонденсации предварительно получающихся олефинов, другим высокотемпературным механизмом, состоящим в дегидроконденсации исходных углеводородов и насыщенных продуктов их разложения. Интересно отметить, что изменение скоростей углеобразования при смене механизмов в случае указанных углеводородов очень близко напоминает картину изменения скоростей углеобразования при смене промежуточного механизма высокотемпературным в случае изучаемых спиртов.



Фиг. 3. Скорости выделения газообразных продуктов разложения изопропилового *(1)*, н.гексилового *(2)* спиртов и циклогексанола *(3)* на катализаторе медь-силикагель при разных температурах

Промежуточный механизм углеобразования можно представить следующей общей схемой:



Он имеет место, судя по фиг. 1, в условиях дегидратации спиртов: изопропилового, н.гексилового и циклогексанола, но отсутствует в случае этилового спирта, т. е. по этому механизму при температурах от 600 до 750° поликонденсируется с заметной скоростью пропилен, гексилен и циклогексен, а также, вероятно, прочие высшие олефины. Поликонденсация этилена в этих условиях, возможно, также идет, но скорость ее мала и становится заметной только при более высокой температуре, когда уже осуществляется высокотемпературный механизм.

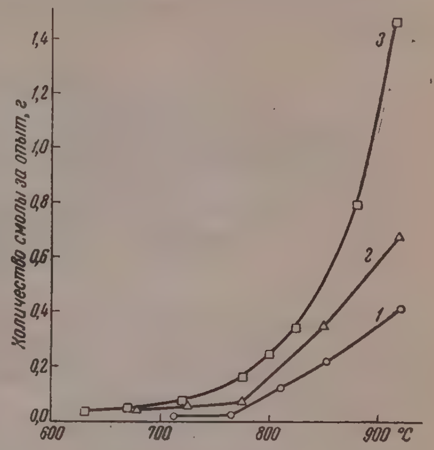
Смена промежуточного механизма углеобразования высокотемпературным выражается в резком торможении процесса при температурах выше 750°. В интервале 750—875° скорость углеобразования медленно падает с повышением температуры, выше 875° — снова резко возрастает. Параллельно со сменой механизмов отмечается рост скорости образования смолообразных продуктов конденсации (фиг. 4), причем наблюдаются два заметных перелома скорости: один в области начала торможения углеобразования (750°), другой в области нового роста скорости углеобразования (875°). Одновременно со сменой механизмов наблюдается также, как это уже отмечалось выше, выравнивание состава

газообразных продуктов разложения всех исследованных спиртов (см. табл. 1 и 2) и стабилизация скорости выделения газов (см. фиг. 3).

Разложение спиртов при высокой температуре с образованием газообразных продуктов, имеющих приблизительно один и тот же состав, можно представить следующей схемой:

$$\text{спирт} \xrightarrow{-H_2O} \text{олефин} \xrightarrow{+H_2} CH_4+CH_2{=}CH_2$$
$$CH_2{=}CH_2+H_2O \rightarrow CH_4+CO+H_2$$
$$CH_4+H_2O \rightarrow CO+H_2$$

Состав газа в рассматриваемых случаях определяется, собственно тем, в какой мере пройдет конверсия этилена и метана при наличии определенного количества воды, получающейся при дегидратации спирта. Конверсия этилена, судя по имеющимся данным по составу газов, идет легче, чем конверсия метана, и глубина ее все более возрастает с повышением температуры. Наличие небольших количеств этана и пропана в газах связано, по-видимому, с побочными процессами в стадии крекинга и гидрогенолиза олефинов.



Фиг. 4. Изменения скоростей образования смолообразных веществ при разложении изопропилового (*1*), н.-гексилового (*2*) спиртов и циклогексанола (*3*) в температурной области промежуточного и высокотемпературного механизма углеобразования

Например, в случае н.гексилового спирта при 900° имеем состав газа: $3CH_4+CH_2{=}CH_2+CO+$ $+2H_2$, который, согласно приведенной схеме, отвечает следующей совокупности реакций:

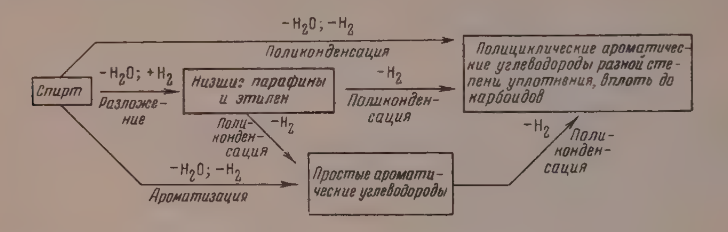
$$C_6H_{13}OH \rightarrow C_6H_{12}+H_2O$$
$$C_6H_{12} \rightarrow 2CH_3{-}CH{=}CH_2$$
$$2CH_3{-}CH{=}CH_2+2H_2 \rightarrow 2CH_2{=}CH_2+2CH_4$$
$$CH_2{=}CH_2+H_2O \rightarrow CH_4+CO+H_2$$
$$\overline{}$$
$$C_6H_{13}OH+2H_2 \rightarrow 3CH_4+CH_2{=}CH_2+CO+H_2$$

Аналогичные расчеты могут быть приведены и для других спиртов, причем получается полный баланс по всем компонентам, кроме водорода, потому что последний образуется не только в результате конверсии, но и при углеобразовании.

Все изложенное выше позволяет представить высокотемпературный механизм как дегидроконденсацию простейших углеводородов из состава газообразных продуктов разложения исходных спиртов, в основном насыщенных, а также ароматических углеводородов, предварительно получающихся при разложении спиртов. Однако, как следует из сопоставления скоростей высокотемпературного углеобразования для разных спиртов (см. фиг. 1), скорости эти несколько отличаются друг от друга на 20—40%, что не может быть объяснено небольшими различиями в составе продуктов разложения этих спиртов, состав которых практически одинаков. Здесь остается предположить, что в высокотемпературном механизме углеобразования, наряду с указанными выше

процессами, существенную роль играет также и непосредственная поликонденсация исходных спиртов в вещество угля. Такое допущение вполне объясняет наблюдаемые различия в скоростях углеобразования проявлением особенностей природы каждого исходного спирта.

Высокотемпературный механизм углеобразования при разложении спиртов выше 750°, по-видимому, можно представить следующей общей схемой:



Эта схема применима ко всем изученным нами спиртам, включая и этиловый. Она детализирует представление о механизме высокотемпературного углеобразования, высказанное нами ранее [1] для случая разложения этилового спирта.

В отличие от схем низкотемпературного и промежуточного механизмов углеобразования, в только что приведенной схеме, конечными продуктами поликонденсации указываются исключительно ароматические углеводороды. Это обосновано соображениями о практической невозможности образования ненасыщенных, насыщенных и гидроароматических полициклических систем в условиях высокотемпературного механизма углеобразования и доказывается составом смолообразных продуктов поликонденсации, имеющих в случае всех изученных спиртов приблизительно один и тот же состав и ароматический характер, что ясно из нижеследующего.

Качественные реакции смол с серной кислотой показывали во всех случаях наличие полициклических ароматических углеводородов. На основании спектров поглощения в ультрафиолетовом свете * можно отметить, при сравнении их с литературными данными [4], наличие следующих веществ в смолах: нафталина, дифенила, фенантрена, антрацена, пирена, перилена, трифенилена, бензпиренов, дибензпериленов, хризена, коронена и др. При этом не отмечено существенных различий в спектрах, а следовательно, и в составе, смол при переходе от одного спирта к другому. Из смол в случае каждого спирта были выделены путем фракционированной кристаллизации в чистом виде нафталин, дифенил и фенантрен, имевшие температуры плавления 80,4; 70,5 и 100,0° соответственно.

ВЫВОДЫ

1. При разложении изопропилового, н.гексилового спиртов и циклогексанола на катализаторе медь на силикагеле наблюдается три механизма углеобразования в пределах температур 200—950°.

2. Предложены схемы механизмов углеобразования: а) Низкотемпературный механизм (200—600°) представляет собой поликонденсацию продуктов каталитической дегидрогенизации спиртов (альдегидов и кетонов). б) Промежуточный механизм (600—750°) представляет собой поликонденсацию продуктов каталитической дегидратации спиртов (про-

* Спектры снимались в лаборатории спектроскопии кафедры органической химии МГУ на спектрофотометре СФ-4 в кювете, длиной 1 *см*. Применялись растворы смол в хлороформе и в некоторых других растворителях с концентрацией 0,000002 *г/мл*.

пилена, гексилена и циклогексена). в) Высокотемпературный механизм (750—950°) представляет собой поликонденсацию продуктов разложения исходных спиртов (низших парафинов и этилена), поликонденсацию ароматических углеводородов, предварительно образующихся при разложении спиртов, и поликонденсацию самих исходных спиртов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
29.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Стегнер, А. А. Баландин и А. П. Руденко, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 1896.
2. Г. Стегнер, А. А. Баландин и А. П. Руденко, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1960**, 24.
3. А. П. Руденко, А. А. Баландин и С. Я. Качан, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1960**, 981.
4. E. Clar, Aromatische Kohlenwasserstoffe. Polycyclische system. Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1952.

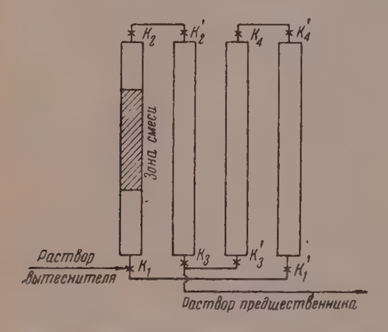
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 11

С. Е. БРЕСЛЕР, А. И. ЕГОРОВ и Б. П. КОНСТАНТИНОВ

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА НЕПРЕРЫВНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Принято считать, что прерывность процесса является специфичной особенностью хроматографии. Но при разделении смесей в крупных масштабах желательно, чтобы хроматографические установки были непрерывного действия. На первый взгляд подобные аппараты проще всего осуществить по образцу экстракционных колонн, т. е. с противотоком порошка ионита и раствора. Но движение твердой фазы неминуемо вызовет продольное перемешивание жидкости. Тем самым будет потеряно основное преимущество хроматографического метода — возможность получения большого числа ступеней разделения в одном сравнительно небольшом аппарате. Этого недостатка можно избежать, если заменить противоток твердого сорбента противотоком сосудов, заполненных сорбентом. Целесообразность подобного решения доказана работой Спеддинга, Пауэлла и Швеца по разделению изотопов азота [1].



Фиг. 1. Схема хроматографической установки

Установка с противотоком сосудов (фиг. 1) состоит из последовательно соединенных секций — колонок с ионитом в форме иона-предшественника. В одной из колонок находится зона разделяемой смеси. Под действием потока ионов вытеснителя зона перемещается из первой секции во вторую, затем в третью и т. д. Если выбор иона-предшественника и иона-вытеснителя произведен правильно, то при движении зона смеси остается стационарной и не меняет своей величины и формы. После перехода зоны в секцию *2*, секция *1* отключается и регенерируется, т. е. переводится из формы иона-вытеснителя в форму иона-предшественника; раствор иона-вытеснителя подается в кран K_2', а раствор иона-предшественника выпускается через кран K_4. При переходе в секцию 3 регенерируется секция *2*; наконец, зона, вышедшая из секции *4*, снова направляется в секцию *1* и т. д. В подобной установке зона разделяемой смеси может пройти путь любой длины без деформации и размытия, при этом компоненты смеси концентрируются на разных концах зоны. После установления равновесного распределения компонентов начинается периодический отбор продуктов разделения. Для этого пользуются моментом перехода зоны из секции в секцию *. Как только передний фронт зоны достигнет выхода, из колонки отбирается некоторое количество вещества, обогащенного первым

* Можно следить за движением зоны, измеряя, к примеру, электропроводность раствора.

компонентом. При прохождении через соединение точки зоны с начальной концентрацией вводится исходная смесь и, наконец, из конца зоны отбирается смесь, обогащенная вторым компонентом. Подобную операцию повторяют при каждом прохождении зоны через выбранное соединение.

Задача о распределении компонент смеси по стационарной зоне была решена Бреслером [2]. Показано, что дифференциальное уравнение неравновесной хроматографии поддается линеаризации, если константа обмена K достаточно близка к единице, т. е. может быть представлена как $K=1+\varepsilon$, где $\varepsilon \ll 1$. Выводы теории могут применяться с достаточной точностью при разделении близких элементов, когда ε в 3—5 раз меньше единицы. Условия получения неразмывающихся фронтов зоны сформулированы Самсоновым [3]. Для равновалентных ионов необходимо, чтобы

$$K_{12} \cdot \frac{\delta_1}{\delta_2} < 1, \tag{1}$$

где K_{12} — константа обмена иона-предшественника на ион, идущий сзади фронта (индекс 2); δ_1 и δ_2 — степени диссоциации соединений обоих ионов в растворе.

Для обострения фронта разновалентных ионов существует критическая концентрация вытеснителя

$$c_{\text{кр}} = m_0 K_{12}^{\frac{z_1 z_2}{z_1 - z_2}} \frac{\delta_1^{\frac{z_2}{z_1 - z_2}}}{\delta_2^{\frac{z_1}{z_1 - z_2}}}, \tag{2}$$

где z_1 и z_2 — валентность ионов; m_0 — емкость сорбента. Если вытеснение производится ионом более высокой валентности, то для получения резкой и неразмывающейся границы необходима концентрация вытеснителя $c_0 < c_{\text{кр}}$. Наоборот, при вытеснении маловалентным ионом многовалентного c_0 должно быть больше $c_{\text{кр}}$.

В настоящей статье рассмотрена работа хроматографической установки с отбором для случая, когда $\varepsilon \ll 1$.

Распределение компонент смеси по стационарной зоне при отборном режиме. Для определенности решим задачу о разделении бинарной смеси в установке с непрерывным отбором. Пусть из одного конца зоны отбирается q_k *г-экв/сек* смеси с концентрацией первого компонента n_k. Для того чтобы количество смеси и первого компонента в зоне не менялось, в точку с исходной концентрацией будем вводить поток питания (q_0, n_0), а из другого конца зоны отбирать отвальный продукт (q_k', n_k') (фиг. 2). Условия сохранения количества разделяемой смеси и первого компонента в зоне можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} q_0 &= q_k + q_k' \\ q_0 n_0 &= q_k n_k + q_k' n_k' \end{aligned} \tag{3}$$

или

$$\begin{aligned} q_0 &= \frac{q_k (n_k - n_k')}{n_0 - n_k'}, \\ q_k' &= \frac{q_k (n_k - n_0)}{n_0 - n_k'}. \end{aligned} \tag{4}$$

Если в каждом элементе зоны сорбент находится в термодинамическом равновесии с раствором, то справедливо уравнение

$$\frac{m_1}{m_2} = K \frac{c_1}{c_2} \tag{5}$$

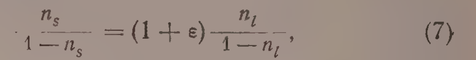
и два условия материального баланса:

$$m_1 + m_2 = m_0, \qquad (6)$$
$$c_1 + c_2 = c_0.$$

где m — количество грамм-эквивалентов компонента, сорбированного ионитом, отнесенное к единице длины колонки; c — концентрация компонента в растворе, c_0 — концентрация раствора вытеснителя; m_0 — обменная емкость ионита, отнесенная к единице длины колонки.

Фиг. 2

Комбинируя (5) и (6), легко получить следующее выражение



$$\frac{n_s}{1 - n_s} = (1 + \varepsilon) \frac{n_l}{1 - n_l}, \qquad (7)$$

где n_l — атомная концентрация первого компонента в смеси на сорбенте, n_s — концентрация в растворе, и

$$\Delta n = n_s - n_l \cong \varepsilon n (1 - n). \qquad (8)$$

В системе координат, связанной с зоной, существует противоток ионита и раствора, причем поток смеси с сорбентом равен потоку с раствором

$$Q = v m_0 = \omega c_0, \qquad (9)$$

где v — скорость перемещения зоны по колонке, ω — объемная скорость растворителя в системе координат, связанной с зоной.

Если смесь на сорбенте и в растворе имеет разный состав, то при противотоке фаз возникает активный перенос первого компонента через сечение зоны

$$I_a = Q \Delta n. \qquad (10)$$

Концентрация первого компонента начнет возрастать на одном конце зоны и убывать на другом — возникнет градиент концентрации по зоне и как следствие обратный диффузионный поток

$$I_g \cong D^* \frac{\partial m_1}{\partial x}. \qquad (11)$$

В итоге поток первого компонента через некоторое сечение зоны равен

$$I = Q \varepsilon n (1 - n) - D^* \frac{\partial m_1}{\partial x}$$

или

$$I = Q \left[\varepsilon n (1 - n) - \frac{D^*}{v} \frac{\partial n}{\partial x} \right].$$

В действительности из-за отсутствия в хроматографической колонке термодинамического равновесия между раствором и ионитом

$$\delta n = n_s - n_L \leqslant \varepsilon n (1 - n),$$

$$I = Q \left[\delta n - \frac{D^*}{v} \cdot \frac{\partial n}{\partial x} \right].$$

К решению задачи о распределении компонент смеси по зоне можно подойти двумя путями. Можно попытаться определить зависимость $\delta n \neq \Delta n$ от характеристик хроматографического процесса, тогда D^*

совпадает с коэффициентом конвективной диффузии D, но можно положить, что $\delta n = \Delta n$, а увлечение неравновесной смеси потоками сорбента и жидкости рассматривать как некоторый квазидиффузионный процесс. Как показал Бреслер [2], в этом случае D^* — коэффициент квазидиффузии — очень просто выражается через характеристики процесса:

$$D^* \cong \frac{\alpha c_0}{m_0} D + v^2\tau \qquad (12)$$

где α — объем промежутков между зернами сорбента, отнесенный к единице длины колонки; τ — интервал времени, необходимый для установления равновесия между раствором и ионитом.

При наличии отбора выражение для потока первого компонента через некоторое сечение в обогатительной части зоны должно быть записано следующим образом:

$$I = Q\left[\varepsilon n\,(1-n) - \frac{D^*}{v}\cdot\frac{dn}{dx}\right] + q_k n \qquad (13)$$

В стационарном состоянии в зоне установится такой градиент концентрации, при котором обратный диффузионный поток будет уравновешивать весь поток первого компонента, за исключением потока отбора,

$$\begin{aligned} Q\left[\varepsilon n\,(1-n) - \frac{D^*}{v}\cdot\frac{dn}{dx}\right] + q_k\, n &= q_k\, n_k\,, \\ \frac{dn}{dx} = \frac{v}{D^*}\,\varepsilon n\,(1-n) &- \frac{v}{D^*}\cdot\frac{q_k\,(n_k - n)}{Q}. \end{aligned} \qquad (14)$$

Решение этого дифференциального уравнения при граничном условии

$$n\Big|_{x=0} = n_0$$

имеет следующий вид:

$$\frac{k_1 - n}{n - k_2} = \frac{k_1 - n_0}{n_0 - k_2}\cdot e^{-(k_1-k_2)\cdot\frac{\varepsilon v}{D^*}\cdot x}, \qquad (15)$$

$$k_{1,2} = \frac{1 + \frac{q_k}{\varepsilon Q}}{2} \pm \sqrt{\frac{\left(1 + \frac{q_k}{\varepsilon Q}\right)^2}{4} - \frac{q_k\, n_k}{\varepsilon Q}}\,.$$

При $q_k \to 0$ решение переходит в выражение

$$\frac{1-n}{n} = \frac{1-n_0}{n_0}\cdot e^{-\frac{\varepsilon v}{D^*}x}.$$

или

$$n = \frac{1}{2}\left[1 + \operatorname{th}\frac{\varepsilon\,(x - x_0)}{2\text{ВЭТТ}}\right], \qquad (16)$$

$$\text{ВЭТТ} = \frac{\alpha c_0}{m_0}\cdot\frac{D}{v} + v\tau, \qquad (17)$$

где x_0 — координата точки с концентрацией $n = 0{,}5$; ВЭТТ — высота, эквивалентная теоретической тарелке.

Распределение компонентов в обеднительной части зоны можно найти, если в равенстве (15) заменить n_k, q_k на n'_k, q'_k, а n на $(1-n)$. Зависимость (15) позволяет также рассчитать длину обогатительной части зоны l, необходимую для получения q_k *г-экв/сек* смеси с концентрацией n_k:

$$l = \frac{D^* \ln\dfrac{(n_k - k_2)(k_1 - n_0)}{(k_1 - n_k)(n_0 - k_2)}}{\varepsilon v\,(k_1 - k_2)} \qquad (18)$$

Нетрудно видеть, что l имеет конечные и действительные значения только при $n_0 > k_2$, или, полагая $n_k = 1 - a$, где $a \ll 1$, при условии

$$Q > \frac{q_k}{\varepsilon n_0}.$$

Только в том случае, если $vm_0 > \frac{q_k}{\varepsilon n_0}$, в установке с зоной конечной длины можно производить q_k *г-экв/сек* продукта, обогащенного первым компонентом до концентрации n_k. Длина смешанной зоны, необходимая для получения q_k *г-экв/сек* богатого продукта с концентрацией n_k и отвала с концентрацией n'_k, выразится формулой:

$$L = F(Q) \cdot \frac{D^*}{\varepsilon v},$$

$$F(Q) = \frac{\ln \dfrac{(n_k - k_2)(k_1 - n_0)}{(k_1 - n_k)(n_0 - k_2)}}{k_1 - k_2} + \frac{\ln \dfrac{[(1 - n'_k) - k'_2][k'_1 - (1 - n_0)]}{[k'_1 - (1 - n'_k)][(1 - n_0) - k'_2]}}{k'_1 - k'_2}. \qquad (19)$$

Зная длину зоны, просто определить общее количество сорбента R и время установления стационарного распределения компонентов в зоне

$$R = L \cdot m_0.$$

Если $\frac{\alpha c_0}{m_0} \ll v\tau$, что справделиво при не очень малых скоростях перемещения зоны, то

$$R = F(Q) \cdot Q\tau \qquad (20)$$

Очень существенно, что количество сорбента определяется только величиной циркуляционного потока смеси, но не скоростью перемещения зоны.

Для расчета времени установления стационарного распределения можно воспользоваться формулой, полученной для безотборного режима [2], так как в период установления отбор разделенных продуктов не производится:

$$T_y = \frac{L^2\left(1 + \frac{\alpha c_0}{m_0}\right)}{\frac{\alpha c_0}{m_0} D + v^2\tau} \left[\frac{1}{\pi^2 + \dfrac{(\varepsilon v L)^2}{4\left(\frac{\alpha c_0}{m_0} D + v^2\tau\right)}} \right] \qquad (21)$$

Для того чтобы полностью решить задачу, необходимо выбрать оптимальный поток смеси, при котором процесс разделения будет наиболее экономичным. Для упрощения задачи исследуем часто встречающийся случай, когда $\varepsilon \ll 1$, $n_0 \ll 1$, $n_к = 1 - a$, где $a \ll 1$ и $l \gg l'$. Тогда

$$k_1 \cong 1, \quad k_2 = \frac{q_к}{\varepsilon Q}, \quad L \cong l \quad и \quad T_y \cong \frac{l^2}{\pi^2 D^*}.$$

Нетрудно показать, что затраты реактивов на вытеснение* зоны и на регенерацию, т. е. на перевод секций из формы иона-вытеснителя в форму иона-предшественника, пропорциональны потоку Q. Действительно, объемная скорость растворителя в системе координат, связанной с колонной,

$$\omega_0 = \omega + \alpha v$$

* Затраты на создание гидродинамического потока при хроматографии всегда много меньше, чем затраты химических реактивов.

Как правило, в хроматографических установках $a v \ll \omega$, поэтому $\omega \cong {}^0\omega$ и $Q \cong \omega_0 c_0$. С другой стороны, поток регенерирующего агента должен равняться потоку вытеснителя; в противном случае нарушится цикличность в работе установки. При уменьшении потока Q уменьшаются общие затраты хроматографического процесса, но одновременно возрастает длина зоны L и, следовательно, время установления стационарного состояния (21).

Количество вытеснителя или регенерирующего агента, расходуемое в процессе работы установки,

$$P = Q\,(T_{\text{у}} + T_{\text{р}}), \tag{22}$$

где $T_{\text{р}}$ — время работы установки в стационарном состоянии. Затрата реактивов при работе установки в стационарном состоянии будет минимальна при Q, близком к $Q_{\min} = \frac{q_k}{\varepsilon n_0}$. Но при этом (18,21) резко возрастает затрата реактивов в период установления, когда установка не производит продукта,

$$P_{\text{у}} = QT_{\text{у}} = \frac{q_{\text{k}}\tau}{\pi^2\varepsilon^3} \cdot \frac{\ln^2 \dfrac{(1-k_2)}{a\,(n_0-k_2)}}{k_2\,(1-k_2)^2}\,. \tag{23}$$

$P_{\text{у}}^{*}$ достигает минимального значения при k_{20}, являющимся корнем трансцендентного уравнения,

$$\frac{1-k_2}{a\,(n_0-k_2)} = e^{\frac{2k_2}{(n_0-k_2)\,(1-3k_2)}}\,.$$

Расход реактивов на приведение установки в рабочее состояние будет минимальным при

$$Q_0 = \frac{q_{\text{k}}}{\varepsilon k_{20}}$$

Например, для случая хроматографического разделения изотопов азота ($^{15}NH_4^+ - {}^{14}NH_4^+$), когда $n_0 = 0{,}004$, $n_k = 0{,}95$, $\varepsilon = 0{,}0257$, $k_{20} = 0{,}0034$,

$$Q_{\min} = 250\,\frac{q_k}{\varepsilon}, \quad Q_0 = 300\,\frac{q_k}{\varepsilon}\,. \tag{24}$$

Очевидно, что величина оптимального циркуляционного потока должна быть заключена в довольно узком интервале

$$Q_{\min} < Q \leqslant Q_0.$$

Более точный выбор Q следует производить из технологических (длина зоны) и экономических соображений (соотношение между временем установления и временем работы установки).

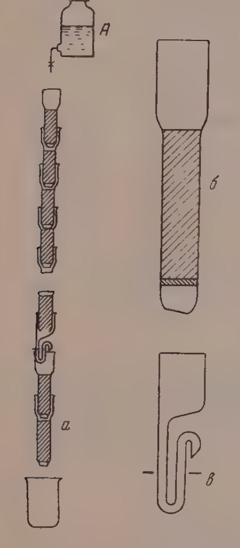
В заключение рассмотрим влияние периодичности отбора на распределение компонент смеси по зоне. Как отмечалось выше, в реальной хроматографической установке продукты разделения отбираются только в момент прохождения зоны через соединение между секциями. Если интервал между отборами Q много меньше времени установления равновесного распределения компонент смеси по зоне, то безразлично, как производится отбор — непрерывно (поток q_k) или малыми порциями $N_k = q_k\theta$. Действительно как видно из формулы (21), при $\varepsilon \ll 1$ время установления стационарного распределения соответствует времени установления диффузионного равновесия в зоне длиной L при диффузии, происходящей с коэффициентом D^*,

$$T_{\text{у}} = \frac{L^2}{\pi^2 D^*}\,.$$

Предположим, что непрерывный отбор заменен прерывным с интервалами θ. При прекращении отбора активный перенос первого компонента будет больше, чем обратный диффузионный поток (14) и количество первого компонента начнет убывать на одном конце зоны и увеличиваться на другом. За время θ возмущение концентрации распространится с концов на длину порядка $\lambda=\sqrt{2D^*\theta}$. Если $\theta \ll T$, то и $\lambda \ll L$.

Так как продукты разделения, накопившиеся на концах зоны за интервал θ, удаляются при каждом последующем отборе, то прерывность процесса приведет к периодическим колебаниям состава смеси в концевых элементах зоны — само же распределение компонент по зоне останется таким же, как и в случае работы с непрерывным отбором.

Непрерывный процесс хроматографического разделения щелочных металлов. Для того, чтобы показать возможности непрерывной хроматографии, был исследован процесс разделения щелочных металлов на катионите СБС. Выбор сорбента не случаен — высокая жесткость * СБС делает его пригодным для колоночных опытов с циклической сменой катионов. С другой стороны на смоле СБС щелочные металлы не разделяются при элютивной хроматографии [4].



Фиг. 3. Установка для непрерывного хроматографирования:

а — общий вид, *б* — отдельная секция, *в* — кювета для измерения электропроводности

Предварительно, в ходе изучения единичного акта обмена ацетатов щелочных металлов с сорбентом, были определены константы обмена и интервал времени τ. Для смеси Na^+—Li^+ $K=1{,}53$, для смеси K^+—Na^+ $K=1{,}55$. По нашим измерениям для смеси Na^+—Li^+ время установления равновесия между 0,5 N ацетатным раствором и частицами сорбента СБС с диаметром зерен 0,1—0,3 *мм* составляло $\cong$80 сек.

Для исследования непрерывного хроматографического процесса была сконструирована лабораторная установка, в которой практически отсутствовали мертвые объемы между секциями. Установка состояла из отдельных колонок диаметром 2,5 *см*. В каждой из них слой сорбента высотой 10 *см* опирался на фильтр из пористого стекла. В колонках, плотно набитых влажным сорбентом, жидкость удерживалась в порах капиллярными силами, но капли раствора, падающие из сосуда *А*, свободно просачивались через слой сорбента в первой колонке, падали во вторую, просачивались дальше, и т. д. Естественно, что при этом мертвые объемы между секциями были сведены до минимума.

Измеряя электропроводность раствора, можно было следить за формой передней и задней границ зоны и распределением компонент смеси. Для этой цели в один из интервалов между колонками была помещена S-образная кювета с электродами. Изменение электропроводности регистрировалось самописцем. Проградуировав прибор по смесям известного состава, можно было определять высоту, эквивалентную теоретической тарелке (ВЭТТ), и исследовать зависимость ВЭТТ от условий эксперимента.

Экономические затраты на проведение непрерывного хроматографического процесса сводятся в основном к затратам на регенерацию

* Жесткими называются сорбенты, не меняющие объем при смене сорбированного катиона.

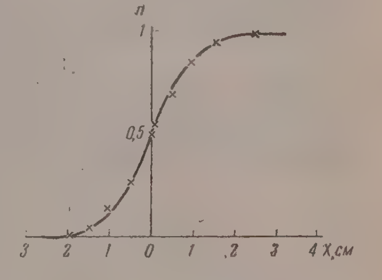
обработанных секций и во многом зависят от целесообразного выбора вытеснителя и предшественника. В исследованном случае ионом-предшественником был ион водорода, а вытеснителем — ион Ca^{++} в разбавленном ацетатном растворе. Передний фронт зоны обострялся за счет реакции образования уксусной кислоты, степень диссоциации которой значительно ниже, чем у ацетатов щелочных металлов:

$$Me^{+} + CH_3COO' + H^{+}—R \rightarrow HOOCCH_3 + Me^{+}—R.$$

Так что при движении зоны из установки непрерывно вытеснялась уксусная кислота, а ионит отработанных секций оказывался в кальциевой форме. Для того чтобы зона разделяемой смеси все время оставалась в колонке, верхние секции в Ca^{++}-форме периодически снимались, а снизу подставлялись новые, в H^{+}-форме. Процесс регенерации сводился к промыванию ионита отработанных секций 2*N* HNO_3 или HCl. Вытекающая из нижнего конца установки уксусная кислота просто-напросто нейтрализовалась $Ca(OH)_2$, после чего раствор $Ca(CH_3COO)_2$ снова направлялся на вытеснение зоны. Следовательно, из реактивов безвозвратно затрачивались только HNO_3 и $Ca(OH)_2$, а в качестве отхода процесса получался 2 *N* раствор $Ca(NO_3)_2$.

Исследование проводилось на эквимолярных смесях $Na^{+}—Li^{+}$ и $K^{+}—Na^{+}$. Ниже приведены основные характеристики процесса вытеснительного хроматографирования этих элементов: длина зоны $L = 40$ *см*; общая длина столбика сорбента — 150 *см*; скорость зоны $v = 0{,}002—0{,}01$ *см/сек*; солевая концентрация раствора вытеснителя $c_0 = 0{,}5$ *N*; объемная емкость сорбента — 1,5 *мг-экв/мл*;

$$\frac{\alpha c_0}{m_0} = 0{,}25$$



Фиг. 4. Типичная граница раздела между щелочными металлами. Плавная кривая построена по уравнению (16); x — экспериментальные точки; $c_0 = 0{,}5$ *N*, $v = 0{,}004$ *см/сек*

Записывая кривые изменения электропроводности через разные интервалы пути, можно было исследовать процесс установления распределения элементов по зоне. Оказалось, что изменение концентрации компонент начинается на концах зоны, затем возмущение распространяется к середине и после 1,5 *м* пути в зоне устанавливается стационарная граница раздела между ионами смеси. На переднем конце зоны находится чистый ацетат лития, на заднем натрия. Для смеси K^{+}—Na^{+} наблюдалась аналогичная картина. Полученные зоны щелочных металлов не меняли своей формы и размеров даже после прохождения пути в несколько десятков метров.

При определении величины ВЭТТ в кювету для измерения электропроводности помещались стандартные растворы смеси ацетатов щелочных металлов, содержащие 25, 50 и 75% первого компонента. Отметки, полученные на ленте самописца, указывали ординаты точек с соответствующим составом на кривой электропроводности.

Линейное расстояние между элементами зоны легко определить, если известна скорость перемещения зоны:

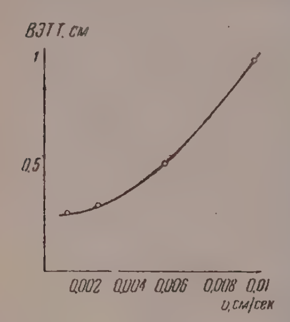
$$= \quad v\,\frac{d}{v_0},$$

где v — скорость зоны; d — расстояние между точками на ленте самописца; v_0 — скорость ленты самописца.

Если известно расстояние между точками зоны с концентрацией первого компонента 25, 50 и 75%, то ВЭТТ легко рассчитывается по формуле (16). Зная ВЭТТ и ε, можно построить зависимость

$$n = \frac{1}{2}\left[1 + \operatorname{th}\frac{\varepsilon (x - x_0)}{2\text{ВЭТТ}}\right]$$

Полученная кривая совпадает с кривой электропроводности, построенной в соответствующем масштабе. Экспериментальная кривая ВЭТТ$=f(v)$ приведена на фиг. 5. По характеру она соответствует уравнению (17), которым описывается.



Фиг. 5. Зависимость ВЭТТ от скорости перемещения при концентрации вытеснителя $c_0=0{,}5N$

Опыты по вытеснительному хроматографированию с отбором проводились при постоянной скорости зоны (0,003 *см/сек*) и концентрации вытеснителя ($c_0=0{,}5$ N). Для отбора и подпитки использовалась S-образная кювета. В момент прохождения переднего фронта зоны отбирался раствор первого компонента, в точку с концентрацией 50% вводилась исходная смесь и из конца зоны отбирался раствор второго компонента. Для того чтобы эта проба не была загрязнена кальцием, второй отбор производился не из самого конца зоны, а несколько раньше. Момент отбора нетрудно выбрать, если предварительно в аналогичных условиях снять всю кривую изменения электропроводности по зоне.

Отбор производился через каждые 4 часа. За это время вся зона успевала пройти через кювету. Величина отбора равнялась 10 *мг-экв*, соответственно в среднюю точку зоны вводилось 40 *мл* 0,5 N раствора эквимолярной смеси. В исследованном случае

$$q_k = \frac{10}{4\cdot 3600} = 7\cdot 10^{-4} \text{ мг-экв/сек},$$

$$Q = \pi\frac{d^2}{4}\cdot m_0 v = \pi\cdot 1{,}96\cdot 1{,}5\cdot 0{,}003 = 2{,}7\cdot 10^{-2} \text{ мг-экв/сек},$$

$$k_1 \cong 1,$$

$$k_2 \cong \frac{q_k}{\varepsilon Q} = \frac{7\cdot 10^{-4}}{0{,}53\cdot 2{,}7\cdot 10^{-2}} \cong 0{,}05.$$

При разделении смеси Na^+—Li^+ концентрация натрия в литии, и наоборот, равна

$$\frac{n}{1-n} = e^{-\frac{l\varepsilon}{2\text{ВЭТТ}}},$$

$$n = 10^{-6}\%.$$

Неудивительно, что при разделении смесей Na^+—Li^+ и K^+—Na^+ в отобранных растворах спектральный анализ не обнаруживает присутствия других щелочных металлов.

Если понизить степень очистки до 99,9%, то, по-прежнему,

$$k_2 \cong \frac{q_k}{\varepsilon Q}$$

Из формулы (15) можно определить k_2, полагая, что длина обогатительной части зоны равна половине общей длины. Тогда $k_2 \cong 0{,}5$, $q_k=0{,}5\varepsilon Q$ и

$$q_k \cong \frac{Q}{4},$$

Таким образом, на разделение 1 *г-экв* смеси щелочных металлов затрачивается по 4 *г-экв* азотной кислоты и извести.

ВЫВОДЫ

1. Получено и решено дифференциальное уравнение, описывающее распределение компонент смеси по зоне при непрерывном вытеснительном хроматографировании с отбором.

2. Осуществлено непрерывное разделение щелочных металлов K^+—Na^+ и Na^+—Li^+ в лабораторной установке. Метод разделения может быть применен для получения очень чистых солей щелочных металлов.

Физико-технический институт
Академии наук СССР и
Ленинградский политехнический институт
им. М. И. Калинина

Поступило
22.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Spedding, J. Powell, H. Svec, J. Amer. Chem. Soc. 77, 6125 (1955).
2. С. Е. Бреслер, Ж. физ. химии 32, 628 (1958).
3 Г. В. Самсонов и М. Д. Фадеева, Биохимия 21, 403 (1956).
4. Н. К. Щипакина и Е. М. Немировская, М. И. Сенявин, Ж. аналит. химии 12, 70 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 11

Н. Н. АВГУЛЬ, Г. И. БЕРЕЗИН, А. В. КИСЕЛЕВ и И. А. ЛЫГИНА

АДСОРБЦИЯ И ТЕПЛОТА АДСОРБЦИИ Н.ПЕНТАНА И Н.ГЕКСАНА НА СУЛЬФАТЕ БАРИЯ

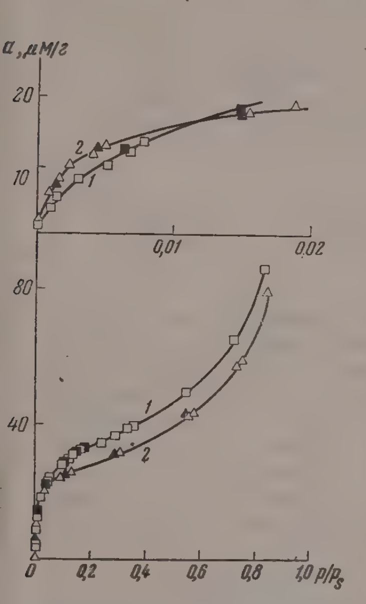
Адсорбционные свойства системы адсорбат — адсорбент определяются сложным образом многими факторами одновременно и среди них следующими факторами, связанными со строением адсорбента: природой адсорбента, кристаллической структурой или аморфным строением его скелета, пористостью, химическими свойствами поверхности, степенью геометрической и химической ее неоднородности. Это затрудняет исследование адсорбентов и обобщение полученных экспериментальных результатов. Поэтому необходимой частью изучения адсорбционных свойств сложных адсорбентов должно явиться изучение адсорбции на однородных поверхностях; это облегчает выяснение роли других осложняющих факторов путем постепенного перехода к изучению более сложных случаев. В наших работах [1—5] была изучена адсорбция и теплота адсорбции ряда углеводородов на однородной поверхности графитированной сажи, представляющей в основном базисную грань графита, а также на несколько менее однородной поверхности крупнопористой окиси магния [4, 6, 7], представляющей в основном грань (100) и на гидроокиси магния [6]. Настоящая работа, входящая в серию этих работ, посвящена изучению адсорбционных свойств в том случае, когда на поверхность выходят р а з н ы е грани кристалла. Нами были изучены адсорбция и теплота адсорбции двух н.алканов — пентана и гексана на сульфате бария.

Сульфат бария по строению кристаллической решетки резко отличается от графита и окиси магния. Поверхность кристаллов этого ионного адсорбента образована гранями разных индексов с различным расположением ионов [8]. Он построен из ионов больших и разных размеров, в его структуру входят сложные анионы SO_4^{2-}, которые по сравнению с атомами углерода на базисных плоскостях графита и ионами магния и кислорода на плоскостях (100) окиси магния относительно редко расположены на поверхности.

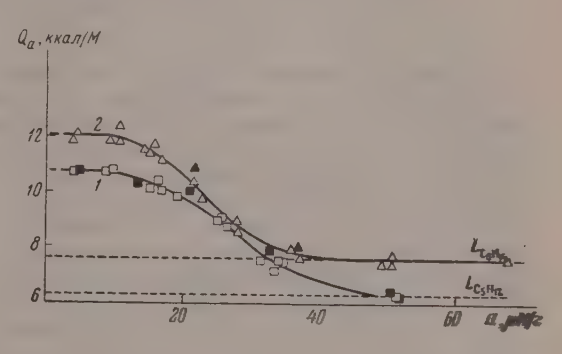
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сульфат бария был получен как в работах [9, 10]. Перед опытом он откачивался 15 час. при 250°. Величина его удельной поверхности была определена нами методом низкотемпературной адсорбции паров азота по БЭТ. При величине площади молекулы азота в плотном монослое $\omega_m = 16{,}2$ Å^2 она составляла 8,1 $м^2/г$. Эта величина была использована для определения абсолютных величин адсорбции углеводородов и степени заполнения поверхности. Адсорбаты — н.пентан и н.гексан — применялись те же, что и в [3]. Теплота адсорбции паров, как и ранее, измерялась в автоматическом калориметре с постоянным теплообменом [11]. Подача паров в калориметр и измерение величин адсорбции производились объемным жидкостным методом при помощи вакуумной капиллярной микробюретки [11]. Измерения проводились при 20°.

Изотермы адсорбции паров н.пентана и н.гексана на сульфате бария представлены на фиг. 1 в двух различных масштабах. Для каждого пара проведено по три серии измерений, результаты их совпали. Изотермы адсорбции обратимы и выпуклы в начальной части, форма их характерна для адсорбции паров на непористых адсорбентах. В начальной области (до относительного давления $p/p_s = 0{,}01$) изотерма адсорбции н.гексана, в соответствии с большей энергией адсорбции, идет выше изотермы адсорбции н.пентана, в области же более высоких p/p_s выше идет изотерма адсорбции н.пентана, в соответствии с горизонтальным расположением молекул этих углеводородов на поверхности и величинами площадей ω_m, занимаемых ими в плотном монослое.



Фиг. 1. Изотермы адсорбции паров н.пентана *(1)* и н.гексана *(2)* на сульфате бария. Здесь и далее черные точки — десорбция



Фиг. 2. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции паров н.пентана *(1)* и н.гексана *(2)* на сульфате бария от адсорбированного количества. Горизонтальный пунктир — скрытая теплота конденсации L

Зависимость дифференциальных теплот адсорбции паров н.пентана и н.гексана от адсорбированного количества показана на фиг. 2. Из фигуры видно, что в охваченной измерениями области заполнений резкого падения теплот адсорбции вначале не наблюдается *, теплота адсорбции практически постоянна, затем она уменьшается сначала слабо и далее все более сильно; это уменьшение замедляется лишь при приближении к теплоте конденсации L.

ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ

Уравнения изотерм адсорбции. Поскольку адсорбция этих углеводородов на сульфате бария сопровождается выделением больших теплот адсорбции, взаимодействия адсорбат — адсорбент по сравнению с взаимодействиями адсорбат — адсорбат относительно велики. В этом случае более общие уравнения изотерм локализованной адсорбции, учитывающие взаимодействия адсорбат — адсорбат [12], аппроксимируются более простыми уравнениями Ленгмюра и БЭТ. Поэтому к полученным изотермам адсорбции н.пентана и н.гексана на сульфате бария были при-

* При заполнении первых 5% поверхности теплота не измерялась ввиду экспериментальных трудностей калориметрической работы со столь малыми поверхностями.

менены эти уравнения. Уравнение Ленгмюра описывает обе изотермы до заполнения поверхности $\theta = 0{,}5$, т. е. как раз ту область заполнения, где наблюдается приблизительное постоянство дифференциальных теплот адсорбции (см. фиг. 2). Уравнение БЭТ описывает обе изотермы до $\theta = 1{,}2$. Константы этих уравнений приведены в табл. 1.

Таблица 1

Константы уравнений Ленгмюра и БЭТ, характеризующие изотермы адсорбции н.пентана и н.гексана на сульфате бария

Адсорбат	Уравнение Ленгмюра		Уравнение БЭТ		
	a_m, мкМ/г	K	a_m, мкМ/г	c	ω_m, Å²
н.Пентан	25,6	140	27,8	190	~50
н.Гексан	21,6	380	22,7	300	~60

Уравнения Ленгмюра и БЭТ дают близкие величины емкости монослоя a_m и констант равновесия адсорбат — адсорбент K и c. Из величин емкостей плотного монослоя a_m, определенных по уравнению БЭТ, была определена площадь, приходящаяся на молекулы н.пентана и н.гексана в плотном монослое на поверхности сульфата бария. Оказалось, что эти величины приблизительно на 10—15% больше соответствующих величин (45 и 51,5 Å²), полученных для адсорбции на графитированной саже. По-видимому, это различие объясняется геометрическими факторами, влияющими по-разному на адсорбцию молекул азота и этих углеводородов. На поверхности сульфата бария имеются углубления между ионами, а часть ионов приподнята. Тетраэдры ионов SO_4^{2-} располагаются относительно поверхности по-разному [5]. Сравнительно большие зигзагообразные молекулы н.алканов заполняют поверхность сернокислого бария менее плотно, чем в случае графитированной сажи, поверхность которой представляет собой плоскую и частую сетку из небольших атомов углерода. Однако эта особенность упаковки силовых центров относительно слабо влияет на емкость монослоя. Площади ω_m, приходящиеся на молекулы н.пентана и н.гексана в плотном монослое на сернокислом барии, близки к соответствующим величинам, вычисленным из плотности жидкости и ван-дер-ваальсовых толщин молекул (для н.пентана

$$\omega_5 = \frac{191 \text{ Å}^3}{4{,}0 \text{ Å}} = 48 \text{ Å}^2$$

и для н.гексана

$$\omega_6 = \frac{216 \text{ Å}^3}{4{,}0 \text{ Å}} = 54 \text{ Å}^2)^*.$$

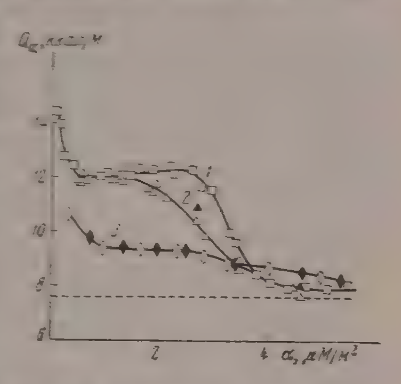
Дифференциальная теплота адсорбции. Из фиг. 2 видно, что характер кривых зависимости дифференциальных теплот адсорбции от адсорбированного количества для обоих паров одинаков. Горизонтальные участки в начальной части кривых теплот указывают на отсутствие заметного количества особо активных неоднородных мест на поверхности. Инкремент теплоты адсорбции в начальной области при увеличении

---

* Следует отметить, что особенности строения поверхности сульфата бария как и в случае окиси магния [7], могут влиять и на упаковку молекул азота, адсорбция которого была применена для определения удельной поверхности при значении $\omega_m = 16{,}2$ Å².

молекулы углеводорода на одну группу CH_2 составляет приблизительно 1,5 *ккал/М* *.

На фиг. 3 приведено сопоставление дифференциальных теплот адсорбции пара гексана на сульфате бария с соответствующими величинами на графитированной саже и окиси магния. Теплоты адсорбции при заполнении $\theta \sim 0{,}2$—0,5 на сульфате бария и на графитированной саже близки, теплота же адсорбции на окиси магния при этих θ значительно меньше. Однако общий ход кривых дифференциальных теплот адсорбции для графитированной сажи ближе к таковому для окиси магния. Зависимость же дифференциальных теплот адсорбции от заполнения поверхности сульфата бария иная. В случае графитированной сажи имеется небольшое начальное падение теплоты адсорбции вследствие оставшейся некоторой неоднородности поверхности; далее наблюдается подъем кривой, связанный с дополнительным выделением тепла за счет бокового взаимодействия молекул в адсорбционном слое, а затем происходит резкое падение теплоты адсорбции при переходе от преимущественной адсорбции в первом слое к преимущественной адсорбции во втором слое. В случае окиси магния наблюдается близкий ход теплоты адсорбции; здесь только несколько больше выражена начальная неоднородность поверхности, а также не наблюдается подъема теплоты адсорбции вблизи заполнения монослоя, что связано с меньшими величинами теплот адсорбции (что влечет за собой менее резкий переход от адсорбции в первом к адсорбции во втором слое), а также с большей неоднородностью поверхности этого крупнопористого образца.



Фиг. 3. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции паров н.гексана от адсорбированного количества на графитированной саже (1), сульфате бария (2) и окиси магния (3). Горизонтальный пунктир — скрытая теплота конденсации н.гексана *L*

Несмотря на близость теплот адсорбции при $\theta = 0{,}5$ ход кривой теплоты адсорбции на сульфате бария существенно отличается от такового для графитированной сажи тем, что крутое падение теплоты адсорбции наступает не вблизи завершения монослоя, а значительно раньше — после заполнения поверхности наполовину. Это объясняется, по-видимому, отмеченными выше особенностями кристаллографического строения поверхности сульфата бария. В кристаллах сульфата бария, которые относятся к ромбической сингонии, наиболее развитыми являются грани (001), (110), (102), (011) и (104) [8]. Все эти грани характеризуются различным и весьма сложным расположением ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} на их поверхности и внутри решетки. Вначале адсорбция углеводородов происходит преимущественно на наиболее развитых гранях с бо́льшим адсорбционным потенциалом, а затем становится заметным вклад ад-

* В работе [13] была вычислена из изостерических коэффициентов зависимость дифференциальной теплоты адсорбции пропанола от заполнения поверхности сульфата бария, приведшая авторов к начальной теплоте адсорбции пропанола, равной ~ 35 *ккал/М*. Так как для адсорбции метанола эта величина составляет лишь ~ 18 *ккал/М*, то инкремент на группу CH_2 по данным [13] составляет ~ 7 *ккал/М*, т. е. превышает найденный нами для углеводородов в калориметре в 5 раз. Полученная в [13] столь высокая теплота адсорбции пропанола противоречит также определениям теплот смачивания [10]. Таким образом, величина теплоты адсорбции пропанола на сульфате бария, равная 35 *ккал/М*, является, по-видимому, резко преувеличенной (приблизительно в полтора раза).

сорбции на других гранях с меньшей энергией адсорбции. Эта принципиальная неоднородность общей поверхности таких кристаллов, состоящей из граней разных индексов, и является, вероятно, главной причиной падения теплоты адсорбции с заполнением поверхности. В отличие от сульфата бария графитированная сажа содержит в основном базисные грани, а окись магния — грани (100), что обеспечивает большую однородность их поверхности.

Неоднородность поверхности *, создаваемая самим строением решетки и ее природой, а не нарушением структуры поверхности грани или наличием примесей, была наглядно показана в работах Янга [14, 15], который исследовал адсорбцию на двух кристаллических модификациях хлористого калия. Ход изостерических теплот адсорбции с заполнением поверхности кубических кристаллов хлористого калия является характерным для однородной поверхности. Для ромбоэдрической модификации хлористого калия, которая имеет грани двух типов, построенные каждая из одноименных ионов, влияние кристаллографической неоднородности общей поверхности и более сильного электрического поля граней приводит к резкому падению теплоты адсорбции с ее заполнением.

Что касается взаимодействий адсорбат — адсорбат, то, как и в случае адсорбции этих углеводородов на графитированной саже и на окиси магния, при заполнении первого слоя оно является преимущественно притяжением. При плоской ориентации молекул этих углеводородов неоднородное и быстро спадающее электростатическое поле поверхности ионной решетки сульфата бария не может создать в них достаточных для преимущественного проявления взаимного отталкивания наведенных диполей [4, 16].

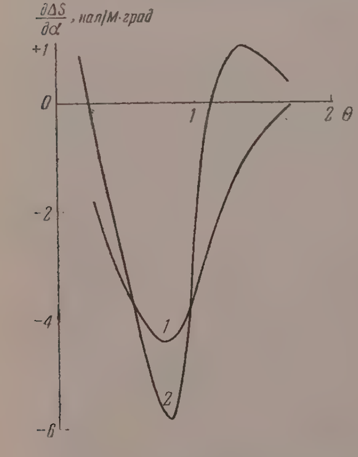
Энтропия адсорбции. На основании полученных изотерм адсорбции $\alpha(p/p_s)$ и дифференциальных теплот адсорбции $Q_a(\alpha)$ были определены зависимости дифференциальных изменений свободной энергии

$$\Delta\mu = \frac{\partial \Delta F}{\partial a} = RT \ln p/p_s$$

и полной энергии

$$\frac{\partial \Delta U}{\partial a} = -(Q_a - L)$$

от адсорбированного количества α, при



Фиг. 4. Зависимость дифференциальной энтропии адсорбции н.гексана от степени заполнения поверхности сульфата бария (*1*) и графитированной сажи (*2*)

этом в качестве стандартного принималось состояние чистой жидкости. Из этих величин были вычислены зависимости дифференциальной энтропии адсорбции

$$\frac{\partial \Delta S}{\partial a} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial a} - \frac{\partial \Delta F}{\partial a}\right)$$

от заполнения поверхности сульфата бария. Кривые дифференциальной

* В нашем случае остается не выясненной возможность влияния неоднородности создаваемой не вполне удаленной водой с поверхности сульфата бария.

энтропии адсорбции паров н.пентана и н.гексана проходят в отрицательной области, образуя минимумы вблизи заполнения монослоя, и имеют сходный вид. Зависимость дифференциальной энтропии адсорбции н.гексана от заполнения поверхности сульфата бария приведена на фиг. 4. На фиг. 4 приведена также соответствующая кривая для адсорбции н.гексана на графитированной саже. Ход обеих кривых аналогичен, однако кривая для сульфата бария более размыта, что находится в соответствии с большей неоднородностью адсорбционного поля поверхности этого образца.

Стандартные термодинамические величины для адсорбции паров углеводородов на сульфате бария. В табл. 2 приведены стандартные значения (при $\theta=0{,}5$) дифференциальных величин теплоты Q°_a, полной энергии $\left(\frac{\partial\Delta U}{\partial a}\right)^\circ$, свободной энергии $\Delta\mu^\circ$ и энтропии адсорбции $\left(\frac{\partial\Delta S}{\partial a}\right)^\circ$, а также среднее молярное изменение энтропии адсорбции для заполнения плотного монослоя ΔS_m.

Таблица 2

Стандартные термодинамические характеристики адсорбции паров на сульфате бария при 20°

Адсорбат	Q°_a, ккал/М	$\left(\frac{\partial\Delta U}{\partial a}\right)^\circ$, ккал/М	$\Delta\mu^\circ$, ккал/М	$\left(\frac{\partial\Delta S}{\partial a}\right)^\circ$ кал/М·град	ΔS_m, кал/М·град
н.Пентан	10,6	—4,2	—3,0	—4,0	—4,0
н.Гексан	12,0	—4,4	—3,3	—3,7	—3,0

Из таблицы видно, что энтропия адсорбции выражается значительными отрицательными величинами, что говорит об уменьшении подвижности молекул адсорбата по сравнению с их подвижностью в нормальной жидкости. Некоторое уменьшение абсолютного изменения энтропии, наблюдаемое при переходе от н.пентана к н.гексану, может быть связано с недостаточной точностью измерений, вызванной малой величиной удельной поверхности сульфата бария.

Теплота смачивания сульфата бария н.алканами. Интегрированием кривых дифференциальных чистых теплот адсорбции н.пентана и н.гексана были получены величины чистых теплот насыщения q_s, равные 68 и 60 *эрг/см²* соответственно. Прибавляя к q_s величины полной поверхностной энергии жидких углеводородов ε [17], равные для н.пентана и н.гексана 49 *эрг/см²*, получаем величины теплот смачивания, равные 117 и 109 *эрг/см²* соответственно. Таким образом теплота смачивания сульфата бария этими углеводородами составляет ~110—120 *эрг/см²*. Она значительно ниже теплоты смачивания водой и спиртами [10].

ВЫВОДЫ

1. В калориметре с постоянным теплообменом измерены теплоты и изотермы адсорбции паров н.пентана и н.гексана на сульфате бария. Дифференциальная теплота адсорбции паров углеводородов при заполнении поверхности наполовину изменяется мало, а затем постепенно падает с ростом заполнения вследствие неоднородности кристаллографических граней, образующих поверхность кристаллов сульфата бария.

2. Определены стандартные термодинамические характеристики адсорбции н.пентана и н.гексана на сульфате бария, а также величины площади, приходящейся на эти молекулы в плотном монослое. Энтропийные кривые свидетельствуют о значительном уменьшении подвижности молекул н.алканов в адсорбционном слое на сульфате бария по сравнению с их подвижностью в нормальной жидкости.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
29.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев и И. А. Лыгина, Ж. физ. химии **30**, 2106 (1956).
2. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев и И. А. Лыгина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 1304.
3. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев и И. А. Лыгина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 1021.
4. Н. Н. Авгуль, А. А. Исирикян, А. В. Киселев, И. А. Лыгина и Д. П. Пошкус, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 1314.
5. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев и И. А. Лыгина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 787.
6. А. В. Киселев, Д. П. Пошкус, Коллоидн. ж. **21**, 590; 653 (1959); **22**, 25 (1960).
7. А. А. Исирикян и А. В. Киселев, Ж. физ. химии **34**, № 12 (1960).
8. R. M. James, W. A. Wood, Proc. Roy. Soc., **A109**, 548 (1925).
9. В. П. Древинг, А. В. Киселев и О. А. Лихачева, Докл. АН СССР **82**, 277 (1952).
10. Б. В. Ильин, А. В. Киселев, В. Ф. Киселев, О. А. Лихачева и К. Д. Щербакова, Докл. АН СССР **75**, 827 (1950).
11. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев, И. А. Лыгина и Г. Г. Муттик, Ж. физ. химии **31**, 1111 (1957).
12. А. В. Киселев, Коллоидн. ж. **20**, 338 (1958); А. В. Киселев, Н. В. Ковалева, В. А. Синицын и Е. В. Храпова, Коллоидн. ж **20**, 444 (1958).
13. Б. П. Беринг и В. В. Серпинский, Сб. Проблемы кинетики и катализа, Изд. АН СССР, М., 1949, т. 7, стр. 383.
14. D. M. Young, Trans. Faraday Soc. **48**, 548 (1952).
15. D. M. Young, Trans. Faraday Soc. **50**, 838 (1954).
16. Д. П. Пошкус и А. В. Киселев, Ж. физ. химии **32**, 2824 (1958).
17. J. J. Jasper, E. R. Kerr, F. Gregorich, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 5252 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 11

Е. А. ЛЕОНТЬЕВ и В. М. ЛУКЬЯНОВИЧ

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ ПРИ ПОМОЩИ МЕТОДА РЕПЛИК

Активные угли были предметом неоднократных исследований уже на сравнительно ранней стадии развития прикладной электронной микроскопии. В работах [1—4] отмечалось, что электронный микроскоп позволяет обнаруживать тонкую пористость активных углей и что наблюдается известное соответствие между адсорбционными и электронно-микроскопическими данными в отношении размеров пор некоторых образцов активных углей. Однако существенным недостатком этих работ было неудачное препарирование объектов: угли измельчались, например, в коллоидной мельнице [2] или в агатовой ступке [4], диспергировались в жидкости и капля полученной суспензии наносилась на пленку-подложку. При испарении жидкости неизбежно имела место агрегация частиц, и так как, к тому же, предел измельчения объектов не контролировался, то наблюдаемая в электронном микроскопе картина могла иметь мало общего с действительной структурой активных углей. Таким образом, несовершенство методики ставило под сомнение научные результаты исследований. По-видимому, по этой причине такие работы не получили дальнейшего развития.

Некоторым шагом вперед в этом вопросе явилось сухое препарирование, предложенное Лукьяновичем и Радушкевичем [5]. Путем раскалывания зерен углей авторам удавалось получать тонкие клиновидные пластинки, на краях которых можно было наблюдать сохранившуюся структуру. В случае сахарных углей, в согласии с сорбционной характеристикой, была отмечена сильно развитая переходная пористость с размерами пор порядка 100 Å. На основании изучения электронных стереомикрофотографий авторы высказали предположение о том, что переходные поры имеют шаровидную форму и соединены друг с другом наподобие шариков в шариковом холодильнике. К числу основных недостатков способа раскалывания, равно как и метода ультратонких срезов применительно к изучению активных углей, относится невысокая контрастность изображения и, следовательно, низкое разрешение, получаемое на микрофотографиях. Кроме того, возникает сложный вопрос о том, в какой степени проявляется эффект взаимного наложения изображений пор, находящихся в различных плоскостях угольной пластинки или среза.

Поэтому для изучения активных углей наиболее перспективным представляется применение метода реплик, который в принципе позволяет получить высококонтрастное изображение структуры неразрушенного поверхностного слоя сорбента и который дал положительные результаты при изучении ряда других пористых тел — силикагелей, алюмосиликатных катализаторов, титаногелей [6, 7]. В настоящей работе мы воспользовались углеродными репликами, преимущества которых перед другими вариантами получения реплик разобраны Бредли [8]. Техника препарирования при получении реплик с пористых тел детально описана в статье Леонтьева и Лукьяновича [9] и поэтому здесь методика исследования будет изложена в сжатом виде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

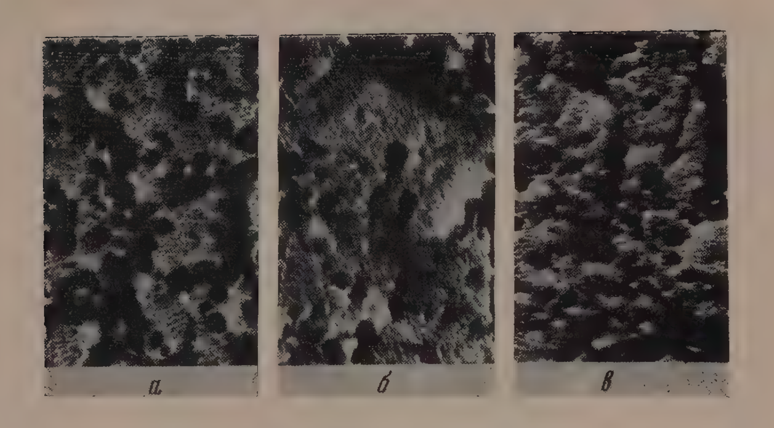
Так как непосредственно от активного угля отделить углеродную реплику-пленку не представляется возможным, то мы были вынуждены прибегнуть к двухступенчатому методу. Препарирование осложнялось хрупкостью и малыми размерами образцов (угли были в виде зерен размером ~1 *мм*). Поэтому наиболее удобным оказалось предварительное запрессовывание углей в полиэтилен. Зерна помещали в небольшую (обогреваемую электрическим током) пресс-форму между двумя блоками полиэтилена, затем температуру поднимали до 120° и прилагали давление ~50 *атм*. Охлаждение производили, не снижая давления. При этих условиях полиэтилен плотно обволакивал образец, но не проникал в его внутренние поры. Полученный блок разрезали лезвием бритвы таким образом, чтобы плоскость разреза проходила через уголь. Затем на поверхность среза активного угля наносили каплю 1%-ного раствора коллодия в амилацетате и спустя 2 часа,— каплю 5%-ного раствора. После испарения растворителя также по каплям наносили концентрированный раствор коллодия до тех пор, пока не образовывалась видимая пленка толщиной 0,2—0,3 *мм*, которую отделяли от угля при помощи пинцета (отделение пленки облегчается благодаря слабой адгезии коллодия к полиэтилену). Нанесение и отделение пленки следует производить 3—4 раза до получения чистого отпечатка без приставших частиц угля.

С изготовленного промежуточного коллодиевого отпечатка затем получали так называемую предварительно оттененную углеродную реплику [7, 8]. Рельефную сторону отпечатка оттеняли с двух сторон платиной под углом 30° и поверх платины наносили по возможности тонкий (~ 100 Å) слой углерода путем его термического испарения. Перед наиболее ответственной операцией — отделением реплики от отпечатка — реплику вначале укрепляли, формируя поверх всего слой желатины толщиной 0,1—0,2 *мм*. Далее растворяли в ацетоне коллодий, промывали, высушивали и окончательную реплику вылавливали с поверхности теплой воды, в которой растворялась желатина, на сеточку — объектодержатель Описанная методика позволяла получать вполне воспроизводимые результаты для всех изучавшихся образцов.

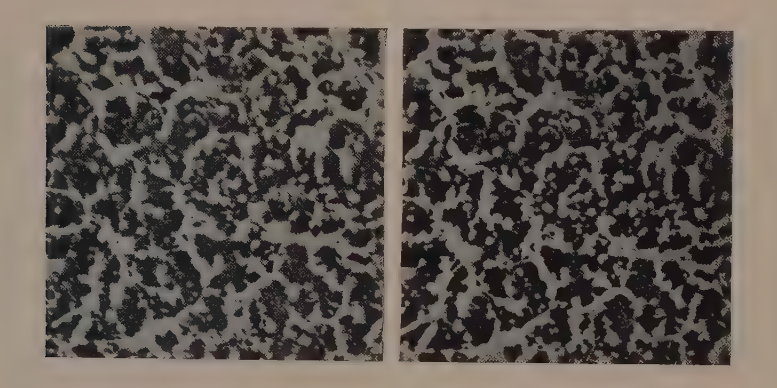
Фотографирование производилось на электронном микроскопе УЭМ-100 при электронном увеличении 10 500. Разрешающая способность микроскопа составляла 30 Å.

Объектами исследования служили 4 образца активных углей. Первые три из них, обозначенные в дальнейшем обр. 1, 2 и 3, относились к одной серии и были описаны Дубининым и Жуковской [10], соответственно, как АУ-10, АУ-11 и АУ-12. Образцы представляли собой гранулированные угли прогрессирующей активации, полученные на основе растительного сырья и древесной смолы и активированные до обгаров от 35 до 60% двуокисью углерода при 950°. Образец 4 был получен по хлорцинковому способу из сахарозы и описан как АУ-13 [10]. Все угли, согласно сорбционным данным, обладали сильно развитой переходной пористостью, которую мы надеялись обнаружить при помощи электронного микроскопа.

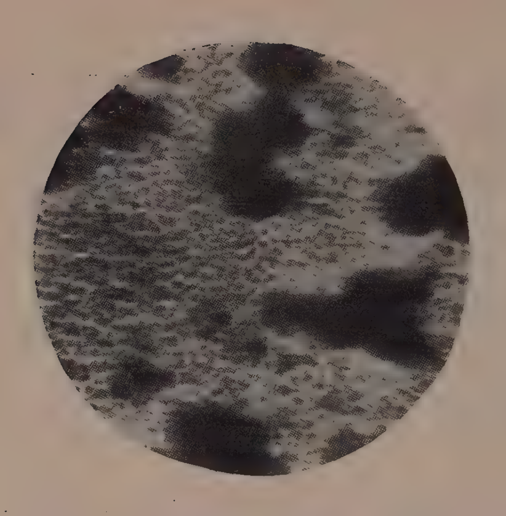
Действительно, на всех полученных микрофотографиях можно было отчетливо различать пористую структуру углей. Рассмотрим вначале образцы 1—3. Для всех образцов этой серии были получены, согласно визуальным наблюдениям, одинаковые результаты (фиг. 1). Угли обладают явно выраженной бидисперсной структурой: наряду со сравнительно крупными порами с линейными размерами порядка 1000 Å, относящимися к разряду макропор, хорошо видны более мелкие сотообразные поры, расположенные в стенках между макропорами. Размеры более мелких пор имеют порядок 100 Å и они являются, следовательно, типичными переходными порами. Бидисперсность системы здесь следует по-



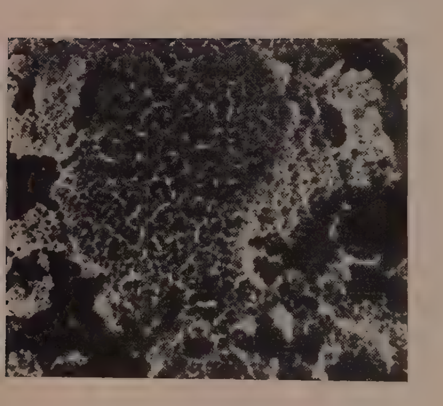
Фиг. 1. Углеродные реплики с поверхности активных углей, полученные по двухступенчатому способу:
а — образец 1; *б* — образец 2; *в* — образец 3. ×60 000



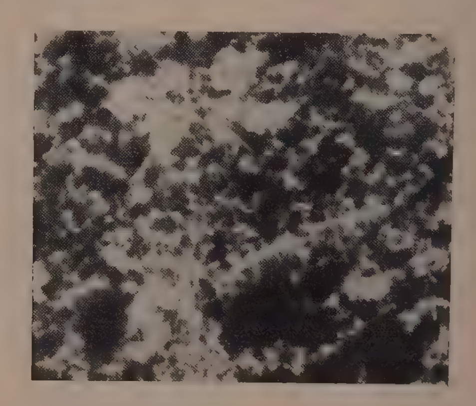
Фиг. 2. Углеродная реплика с активного угля, образец 1. Стереопара. Негативное изображение, макропорам соответствуют сцепленные между собой светлые округлые образования. ×20 000



Фиг. 3. Углеродная реплика с активного угля, образец 1. Переходная пористость при большом увеличении. ×150 000



Фиг. 6 Углеродная реплика с сахарного угля (обр. 4). ×60 000



Фиг. 7. Тонкий срез сахарного угля (обр. 4). ×35 000

нимать условно, так как применявшаяся электронно-микроскопическая методика не позволяла обнаруживать имевшиеся в угле микропоры размером порядка 10^{-7} *см*, а также возможно содержавшиеся очень крупные макропоры с размерами порядка 10^{-4}—10^{-3} *см*.

Для того чтобы дать более полное представление о структуре макропор, на фиг. 2 при небольшом увеличении приведено негативное изображение стереопары угля (обр. 1). Следует подчеркнуть, что вообще при интерпретации электронных микрофотографий систем с таким развитым рельефом поверхности, как у активных углей, широкое применение стереоскопии является совершенно необходимым [7]. На фиг. 2 особенно хорошо видно, что реплика передает структуру промежуточного коллодиевого отпечатка, заполнившего пустоты в угле, так что макропорам здесь соответствуют светлые шаровидные частицы, которые связаны между собой в цепи, торчащие на наблюдателя (последний эффект достигнут взаимным перемещением частей стереопары для облегчения наблюдения). Следовательно, макропоры в углях этой серии представляют собой пустоты сферической или близкой к ней формы, соединяющиеся друг с другом более узкими переходами благодаря отсутствию стенок в местах соприкосновения. Такое заключение полностью соответствует также фиг. 1, где фактически представлена проекция структуры на плоскость. Средний диаметр пор составляет ~800 Å. Для этого случая нетрудно было бы получить распределение пор по диаметрам и сопоставить его с соответствующими данными метода вдавливания ртути, однако мы сочли это нецелесообразным ввиду наличия в углях значительного количества трещин приблизительно того же размера. Несколько неясным остается вопрос о том, почему удается извлечь из угля промежуточный коллодиевый отпечаток, содержащий участки с периодически повторяющимися сужениями и расширениями. По-видимому, уголь частично выкрашивается при этой операции. Кроме того, возможно, имеет значение эластичность коллодия.

Сложнее обстоит дело с изучением переходной пористости этих углей — из-за малых размеров пор их изображения менее отчетливы и стереоскопия здесь мало эффективна. Все же рассмотрение при больших увеличениях отдельных участков снимков (фиг. 3) позволяет составить представление о структуре переходной пористости. Последняя напоминает структуру пены: тонкие стенки разделяют полости, имеющие в сечении форму сферы или многоугольника *. Далее можно заметить, что в некоторых местах, по-видимому, стенки между соседними порами полностью или частично отсутствуют. Это позволяет понять, каким образом поры могут соединяться друг с другом.

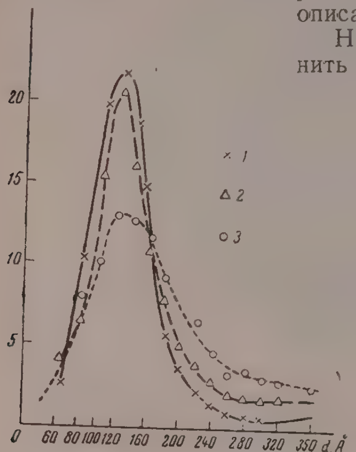
Размеры переходных пор столь невелики, что на основании полученных микрофотографий нельзя получить надежное распределение их по размерам, тем более что нами применялся двухступенчатый метод реплик. Все же с целью сравнения между собой углей с различным обгаром нами путем проектирования изображений с негативов при увеличении 120 000 и измерения диаметров пор были получены кривые распределения пор по размерам и рассчитанные из них (при допущении шарообразной формы пор) кривые распределения по объемам (фиг. 4 и 5). Как видно из этих фигур, наибольшее число пор обладает диаметром ~120 Å и при увеличении обгара углей наблюдается некоторое увеличение размеров пор. Условия электронно-микроскопического исследования для

---

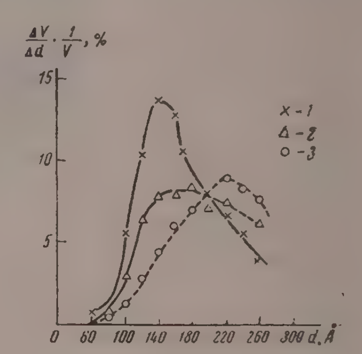
* Известно [11], что правильный многоугольник с n сторонами может быть разрешен на микрофотографии в том случае, если выполняется условие $\delta \leqslant \pi d/4n$, где δ — разрешение на микрофотографии, а d — диаметр круга, площадь которого равна площади многоугольника. Так как разрешающая способность нашего микроскопа составляла 30 Å и диаметр пор ≈120 Å, то в лучшем случае можно было надеяться обнаружить квадратное сечение пор.

всех углей были одинаковые и поэтому можно думать, что отмеченная тенденция имеет объективное значение. На микрофотографиях реплик с сахарного угля также видна сильно развитая переходная пористость (фиг. 6). В отличие от образцов 1—3 здесь явно выраженных макропор не обнаруживается, а переходные поры имеют несколько большие размеры. В остальном структура переходной пористости весьма близка к таковой для ранее описанных углей.

Нами была предпринята попытка применить метод ультратонких срезов для изучения пористости углей. Образцы заливали смесью бутил- и метилметакрилата (3 : 1), выдерживали 1 сутки для более глубокого проникания жидкости в поры и затем проводили полимеризацию мономеров. Из полимеризованных блоков получали срезы толщиной $\sim 0{,}1\ \mu$ при помощи построенного в лаборатории ультрамикротома магнитострикционного типа со стеклянным ножом [12]. Однако микрофотографии срезов (фиг. 7) значительно уступали по контрастности изображения и по разрешению микрофотографиям реплик. Кроме того, срезы получались весьма неоднородными по толщине — отдельные участки получались значительно толще средней толщины среза, рассчитанной из скорости подачи объекта при резании. По-видимому, отчасти имело место вырывание отдельных кусков из образца. Более хрупкие образцы (1—3) просто крошились при резании и для них удовлетворительных срезов получить не удалось. Нам кажется, что метод ультратонких срезов может быть полезен для изучения макропористости активных углей, если применять для пропитки углей более прочный материал, фиксирующий их структуру, и более прочные, например, алмазные ножи.



Фиг. 4. Кривые распределения диаметров переходных пор для активных углей:
1 — образец 1; 2 — образец 2; 3 — образец 3



Фиг. 5. Кривые распределения объемов переходных пор для активных углей:
× — образец 1; Δ — образец 2; ○ — образец 3

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Имеющиеся в настоящее время представления о механизме образования пористой структуры активных углей весьма ограниченны. В зависимости от условий получения (состава исходного сырья, режима карбонизации и степени активирования) активные угли могут обладать различным характером пористости. Как было показано в работах Ду-

бинина и сотрудников [13], в общем случае активные угли обладают тридисперсной структурой — на суммарной дифференциальной кривой распределения объема пор по размерам имеется три максимума, соответствующие микро-, переходным и макропорам. Этот факт можно объяснить, если принять вполне вероятное предположение, что механизм образования каждой разновидности пор является различным. В пользу такого предположения свидетельствуют также некоторые из известных ранее данных.

Уже давно Гофманн [14] принял, что самые мелкие поры в активных углях (т. е. микропоры по терминологии, введенной Дубининым) представляют собой промежутки или щели между элементарными кристаллитами угля. Это позволяет понять, почему размеры тех и других имеют одинаковый порядок — 10^{-7} *см.* При активировании часть кристаллитов выгорает и микропористость возрастает.

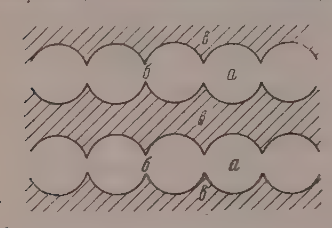
Что касается переходных пор, то в работе [5] их шарообразная форма, установленная электронно-микроскопически, была объяснена условиями образования: при карбонизации углеродсодержащего сырья пузырьки газа выделяются в вязкой среде, которая, затвердевая, может фиксировать возникшую пенообразную структуру. Полученные в настоящей работе методом реплик более надежные электронно-микроскопические данные полностью подтверждают полученные ранее результаты. Так, незначительное изменение размеров переходных пор для серии углей (обр. 1—3) снова подтверждает, что переходная пористость формируется при карбонизации. Некоторое развитие переходных пор при прогрессирующем активировании легко объяснить выгоранием их стенок. Такой же механизм следует, по-видимому, предположить для объяснения шарообразных макропор в углях 1—3. Впрочем, эти поры относятся к сравнительно мелкой разновидности макропор, так как обычно максимум на кривой распределения для макропор лежит в области величин их эффективных радиусов порядка 1 μ [13]. Такие макропоры могут представлять собой трещины, образовавшиеся при усадке угля, или крупные каналы для выхода газообразных продуктов карбонизации и, как уже отмечалось, могли остаться не замеченными в данной работе.

Весьма существенным является вопрос о том, каким образом поры соединяются друг с другом. Электронно-микроскопические данные указывают, что в случае макропор с большой, а в случае переходных пор с меньшей степенью вероятности можно принять, что в местах соприкосновения пор стенки между ними отсутствуют. Механизм возникновения такой структуры нетрудно себе представить. При карбонизации в вязкожидкой среде образуется множество мельчайших газовых пузырьков, которые, увеличиваясь в размерах, приходят в соприкосновение друг с другом через тонкие стенки. Диаметры пузырьков в каждый данный момент подчинены определенному распределению и в общем случае два соседних пузырька будут отличаться размерами и, следовательно, давлением газа в них. Поэтому следует ожидать прорыва стенки со стороны пузырька с большим давлением. Возможно также, что перегородка между пузырьками, теряющая свою эластичность благодаря протекающему процессу карбонизации, в конце концов будет разорвана увеличивающимися в объеме пузырьками. Если к этому времени процесс карбонизации зайдет достаточно далеко, то система приобретает жесткость и возникшая структура будет сохранена. К созданию таких условий и сводится, вероятно, искусство приготавливать угли с развитой переходной пористостью.

Таким образом, если принять, в согласии с электронно-микроскопическими данными, изложенную выше концепцию, то переходные поры должны соединяться более узкими, чем их диаметры, переходами или горлами и вся структура в целом будет напоминать развитую в про-

странстве структуру шарикового холодильника *. Схематическое изображение такой структуры на плоскости представлено на фиг. 8; микропоры, естественно, будут находиться в стенках переходных пор. Эта структура весьма близка к бутылкообразной форме пор, допускавшейся ранее в качестве возможной для сорбентов [16].

Эти представления находятся в согласии с тем хорошо известным фактом, что вдавленная в активный уголь в поромере ртуть в значительной степени удерживается в сорбенте после снятия давления [17] и что поры, следовательно, имеют бутылкообразную форму. С другой стороны, становится ясным, что диаметры пор, определяемые при помощи электронного микроскопа, и эффективные диаметры, вычисляемые при помощи методов вдавливания ртути и капиллярно-конденсационного (по десорбционной ветви изотермы), должны относиться к различным частям описанной структуры — последние два метода дают величины, относящиеся к горлам пор, тогда как электронный микроскоп позволяет измерять только диаметры шаровых полостей. Поэтому при условии достаточной точности методов следовало бы ожидать систематически наблюдаемого для различных углей превышения «электронно-микроскопических» диаметров по сравнению с эффективными диаметрами, вычисляемыми при помощи других двух методов. Установление наличия или отсутствия такой закономерности позволило бы с большей определенностью судить о правильности изложенных представлений.



Фиг. 8. Схематическое изображение структуры переходной пористости:

а — переходные поры; *б* — горла; *в* — области расположения микропор

К сожалению, пока не представляется возможности количественно оценить точность электронно-микроскопических данных. Ранее уже указывалось на трудность измерения объектов малых размеров: до сих пор не установлено, какова погрешность при измерении, например, частиц размером ~100 Å при заданной разрешающей способности микроскопа. Дополнительные трудности возникают в связи с тем, что нами применялись двухступенчатые реплики. Правда, структуру промежуточного коллодиевого отпечатка углеродные реплики способны воспроизвести точно и на глубину в несколько микрон в силу бесструктурности и прочности углеродной пленки [8]. Однако вопрос о том, насколько точно коллодиевый отпечаток передает тонкую структуру угля, в известной степени остается открытым. Для уточнения этого вопроса необходимо разработать более совершенные методы препарирования и воспользоваться микроскопом с более высокой разрешающей способностью.

ВЫВОДЫ

1. При помощи двуступенчатого метода реплик проведено электронно-микроскопическое исследование пористой структуры некоторых образцов активных углей. Метод позволил установить наличие в углях переходных пор и макропор в виде шаровидных полостей.

2. Обсуждается возможный механизм образования переходных пор в активных углях и характер их связи между собой.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
26.VI.1959

* Электронно-микроскопическими исследованиями было показано, что подобная структура характерна для целлюлозных фильтров [15]. Однако здесь поперечные размеры полостей имеют порядок 1 μ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Th. Schoon, H. Klette, Naturwiss. **29**, 652 (1941).
2. G. Ruess, W. Ruston, Monatshefte f. Chem. **78**, 193 (1948).
3. U. Hofmann, A. Ragoss, G. Rüdorff, R. Holst, W. Ruston, G. Ruess, Z. anorgan. Chem. **255**, 195 (1947).
4. Л. В. Радушкевич и В. М. Лукьянович, Ж. физ. химии. **24**, 21 (1950).
5. В. М. Лукьянович и Л. В. Радушкевич, Докл. АН СССР, **91**, 585 (1953).
6. Е. А. Леонтьев и В. М. Лукьянович, Сб.: Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел, вып. 2, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 19.
7. В. М. Лукьянович, Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях, Изд. АН СССР, М., 1960.
8. D. E. Bradley, J. Appl. Phys. **27**, 1399 (1956).
9. Е. А. Леонтьев и В. М. Лукьянович, Ж. физ химии, **32**, 1922 (1958).
10. М. М. Дубинин и Е. Г. Жуковская, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 1705.
11. Электронная микроскопия, под ред. А. А. Лебедева, ГИТТЛ, М., 1954, стр. 572.
12. Е. А. Леонтьев, В. М. Лукьянович и В. Н. Печенов, Передовой научно технический и производственный опыт, 1958, тема 33, № П—58—152/8, стр. 3.
13. М. М. Дубинин, Успехи химии, **21**, 513 (1952).
14. U. Hofmann, D. Wilm, Z. Elektrochem. **42**, 504 (1936).
15. H. Spandau, R. Kurz, Kolloid.-Z., 150, 109 (1957).
16. С. П. Жданов, Сб.: Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел, Изд. АН СССР, М., 1953, стр. 114.
17. Т. Г. Плаченов, В. Ф. Карельская и М. Я. Пулеревич, Сб.: Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел, вып. 2, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 251.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 11

Ю. Т. СТРУЧКОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ФЕНИЛАРСОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Расшифровка структуры. Кристаллы фениларсоновой кислоты $C_6H_5AsO(OH)_2$, использованные нами для рентгеноструктурного исследования, представляют собой очень тонкие желтоватые иглы длиной до 5 *мм* и поперечным сечением $\sim 0,1 \times 0,1$ *мм*. Иглы огранены четырьмя гранями ромбической призмы {201} (ось иглы — b); грани толовок не выражены. Параметры элементарной ячейки были определены методом качания, плотность — гидростатическим взвешиванием.

$a = 14,74 \pm 0,05$ Å $M = 202,03$
$b = 4,65 \pm 0,01$ Å $d_{изм} = 1,86$ *г/см³*
$c = 10,38 \pm 0,02$ Å $d_{рентг} = 1,90$ *г/см³*
$V = 711 \pm 3$ Å³ $n = 3,92(4)$ $C_6H_5AsO(OH)_2$

Систематические погасания отражений типа $h00$ при $h \neq 2n$, $0k0$ при $k \neq 2n$ и $00l$ при $l \neq 2n$ и наличие пьезоэлектрических свойств однозначно определяют пространственную группу $V^4 = P2_12_12_1$.

Для определения координат атомов на камере фотографирования обратной решетки (неотфильтрованное Mo-излучение) получены развертки $h0l$ и $hk0$, содержавшие соответственно 125 и 51 отражений измеримой интенсивности. Съемка производилась с закладкой трех пленок; при пересчете интенсивностей в структурные факторы учитывались факторы Лоренца и поляризационный, а поправка на поглощение не принималась во внимание. Координаты атома As найдены по проекциям ac и ab межатомной функции. Они использованы для определения первой серии знаков структурных амплитуд. Рассчитанные затем проекции электронной плотности на те же грани ячейки выявили все атомы молекулы кроме водорода. Вторая серия знаков была найдена с учетом уже всех атомов, причем для C и O использовались атомные кривые Вирволя и Огрима, а для As — кривая из «Интернациональных таблиц». Эти знаки применены для расчета второго приближения проекций электронной плотности. Координаты из второго приближения привели к тем же знакам, так что это приближение оказывается окончательным. Структурные амплитуды, вычисленные по этим координатам, использованы для расчета теоретических проекций электронной плотности, послуживших для введения поправки на обрыв по Бусу в координаты второго приближения; так были получены окончательные значения координат, приведенные в табл. 1. Координаты максимумов во всех случаях определялись экспоненциальной интерполяцией.

Сопоставление $F_{изм}$ и $F_{выч}$ приводит к следующим факторам достоверности и температурным поправкам: проекция ac — $R = 9,6\%$, $B = 3,47$ Å²; проекция ab — $R = 13,6\%$, $B = 3,65$ Å². Принимая, что $R = b$ —

Таблица 1

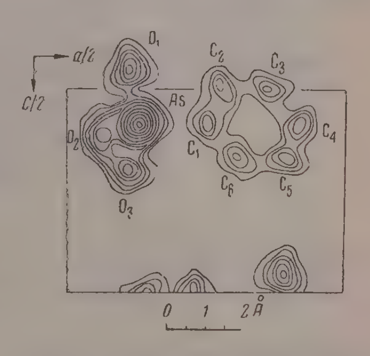
Относительные координаты атомов*

Атом	x	y	z	Атом	x	y	z
As	0,1262	0,1419	0,0848	C_5	0,397	0,370	0,174
O_1	0,109	—0,032	—0,063	C_6	0,311	0,243	0,175
O_2	0,057	0,409	0,121	H_2	0,220	0,591	—0,079
O_3	0,111	—0,120	0,203	H_3	0,372	0,815	—0,081
C_1	0,247	0,323	0,084	H_4	0,486	0,673	0,081
C_2	0,269	0,529	—0,009	H_5	0,446	0,308	0,245
C_3	0,355	0,656	—0,010	H_6	0,294	0,084	0,247
C_4	0,419	0,576	0,082				

* Координаты атомов водорода рассчитаны в обычных предположениях: C—H=1,08Å; C—C—H=120°.

ошибке измерения структурных амплитуд, находим по формулам Вайнштейна точность определения положений атомов: As 0,002 Å, O 0,012 Å, C 0,017 Å. Это приводит к следующим ошибкам в длинах связей: As—O 0,012 Å; As—C 0,017 Å; C—C 0,024 Å. Валентные углы найдены с точностью ±2°.

Настоящей работой установлена химическая идентичность исследовавшегося препарата, первоначально ошибочно принимавшегося за арсенобензол $(C_6H_5As)_6$. Расшифровка структуры была начата в предположении, что кристаллы представляют собой арсенобензол, однако проекции электронной плотности выявили по три «лишних» максимума вблизи атома As. Эти же максимумы упорно выявлялись и в разностных проекциях (с исключением атома As), так что нельзя было сомневаться в их реальности. Поэтому стало очевидным, что исходный арсенобензол в процессе очистки и кристаллизации претерпел существенные химические изменения, а именно окислился в фениларсоновую кислоту. Дальнейшая расшифровка структуры была продолжена и успешно завершена с учетом «лишних» максимумов как атомов O. Так, если не учитывать их, то факторы достоверности сильно возрастают: R_{h0l} с 9,6 до 24,7%, а R_{hk0} с 13,6 до 24,9%. Кроме того, становится недопустимо большим расхождение вычисленной и измеренной плотности, а расстояние As—As≈5,0 Å не отвечает химической связи.

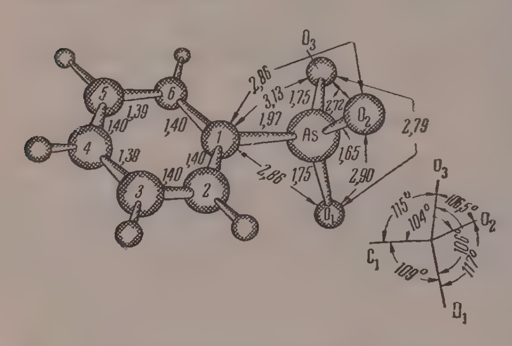


Фиг. 1. Второе приближение проекции *ac* электронной плотности (относительные единицы; контурные линии у атома As проведены вдвое реже, чем в других местах)

На фиг. 1 показано второе приближение проекции электронной плотности на грань *ac*, где отчетливо видны максимумы, отвечающие всем атомам молекулы фениларсоновой кислоты.

Описание структуры. Длины связей и валентные углы в молекуле фениларсоновой кислоты, рассчитанные по координатам табл. 1, приведены на фиг. 2. Бензольное ядро — правильный плоский шестиугольник со сторонами 1,40 Å. Валентные углы As—C_1—C_2 и As—C_1—C_6 составляют 120°; длина связи As—C_1=1,97 Å. В литературе [1] имеются только два надежных измерения длины связи As—C: 1,98±0.02 Å в $As(CH_3)_3$ и $(CH_3As)_4$, что хорошо совпадает с нашим результатом, представляющим первое определение длины связи As с ароматическим углеродом. Длины

связей As—O различны: $As—O_1 = As—O_3 = 1{,}75$ Å; $As—O_2 = 1{,}65$ Å. Поэтому можно предполагать, что атомы O_1 и O_3 входят в гидроксильные группы, а атом O_2 образует с As двойную связь. Это предположение подтверждается также распределением водородных связей в структуре (см. ниже). Согласно литературным данным [2] длина связи As—O колеблется в пределах 1,75—1,80 Å, причем в большинстве исследованных объектов эта связь имеет промежуточный характер (одинарно-двойная), но водородные связи в структурах отсутствуют. Значения атомных радиусов по Паулингу приводят к следующим длинам одинарной и двойной связи: As—O = 1,87 Å, As=O = 1,66 Å. Таким образом, при участии атомов кислорода в водородных связях длина двойной связи As=O не изменяется, а одинарная связь сокращается на 0,12 Å. Аналогичный эффект наблюдался ранее в структурах карбоновых кислот с водородными связями. Так, например, в кристаллах щавелевой кислоты [3] и ее дигидрата [4] C—O = 1,29 Å вместо суммы радиусов 1,43 Å, а C=O = 1,19 Å при сумме радиусов 1,25 Å.



Фиг. 2. Молекула фениларсоновой кислоты

Валентная конфигурация мышьяка приблизительно тетраэдрическая со значительными отклонениями углов C—As—O и O—As—O от 109,5°:

$C_1—As—O_1 = 109{,}0°$ $O_1—As—O_2 = 117{,}0$ Å
$C_1—As—O_2 = 104{,}0°$ $O_1—As—O_3 = 106{,}0°$
$C_1—As—O_3 = 115{,}0°$ $O_2—As—O_3 = 106{,}5°$

Среднее 109,5° ± 4,5°

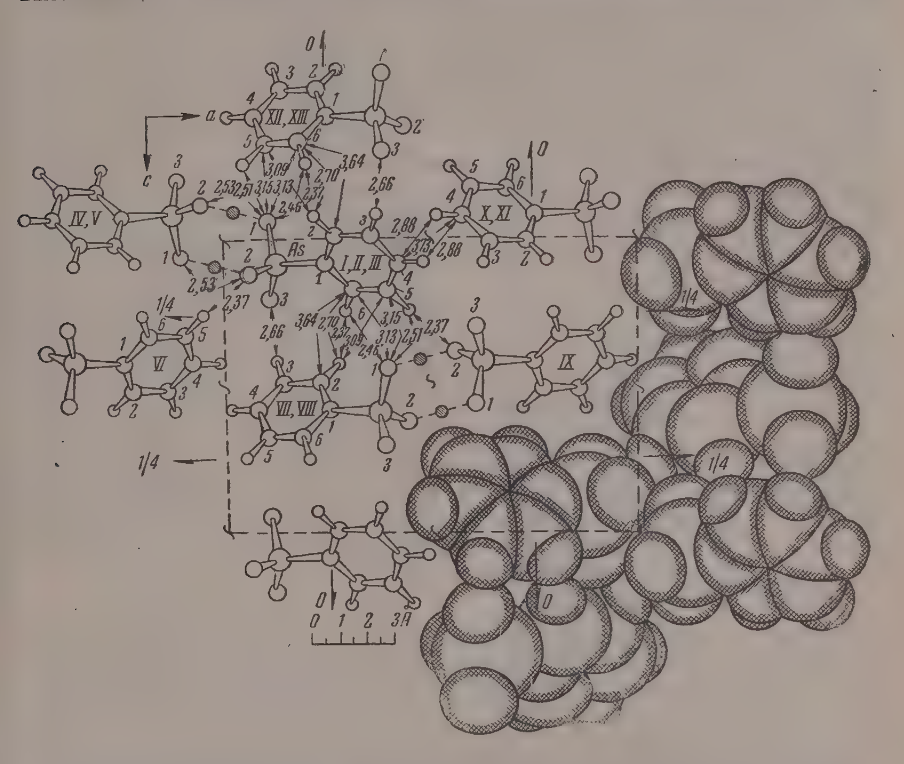
Эти искажения валентных углов не могут быть связаны со стремлением к уменьшению пространственных затруднений в группе

```
   OH
  /
As=O
  \
   OH
```

и между нею и бензольным ядром. Действительно, в реальной молекуле сумма сокращений ΣΔ расстояний *d* между валентно несвязанными атомами в сравнении с суммами межмолекулярных радиусов Σ*R* оказывается несколько больше, чем в молекуле с идеальными валентными углами As, равными 109,5°, и опытными значениями длин связей. Это видно из фиг. 2 и следующей таблицы, в которой использованы значения межмолекулярных радиусов, рассчитанные по расстояниям в данной структуре (см. ниже):

	Σ*R*, Å	$d_{опыт}$, Å	Δ, Å	$d_{теор}$, Å	Δ, Å
C_1———O_1	3,09	3,03	0,06	3,04	0,05
C_1———O_2	3,09	2,86	0,23	2,96	0,13
C_1———O_3	3,09	3,13	—	3,04	0,05
O_1———O_2	2,76	2,90	—	2,78	—
O_1———O_3	2,76	2,79	—	2,86	—
O_2———O_3	2,76	2,72	0,04	2,78	—
			ΣΔ = 0,33 Å		ΣΔ = 0,23 Å

Следовательно, причиной искажений валентных углов As может быть только межмолекулярное взаимодействие за счет водородных связей, вызывающих отклонение As—O от их идеальных направлений.



Фиг. 3. Проекция структуры на грань *ac*. В правой части фигуры молекулы окантованы межмолекулярными радиусами. Показана только одна система водородных связей между молекулами, связанными винтовой осью $2_1[0y0]$.

Расположение молекул в кристалле иллюстрируется фиг. 3 и 4. Исходная молекула (I) имеет касания с 12 соседними молекулами (II—XIII), так что координационное число равно 12. Принятая нумерация молекул такова (в скобках указана симметрическая связь между данной и исходной молекулами).

I: xyz (исходная)
II: $xy+1\ z$ (трансляция b)
III: $xy-1\ z$ (» » b)
IV: $\overline{x}y+1/2\ \overline{z}$ (ось 2_1 $[0y0]$)
V: $\overline{x}y-1/2\ \overline{z}$ (« 2_1 $[0y0]$)
VI: $x-1/2,\ 1/2-y,\ 1/2-z$ (ось 2_1 $[x\ 1/4\ 1/4]$)
VII: $1/2-x,\ \overline{y},\ z+1/2$ (ось 2_1 $[1/4\ 0\ z]$)
VIII: $1/2-x,\ 1-y,\ z+1/2$ (ось 2_1 $[1/4\ 0\ z]$ и трансляция b)
IX: $x+1/2,\ 1/2-y,\ 1/2-z$ (ось 2_1 $[x\ 1/4\ 1/4]$)
X: $1-x,\ y+1/2,\ \overline{z}$ (ось 2_1 $[1/2\ y\ 0]$)
XI: $1-x,\ y-1/2,\ \overline{z}$ (ось 2_1 $[1/2\ y\ 0]$)
XII: $1/2-x,\ \overline{y},\ z-1/2$ (ось 2_1 $[1/4\ 0\ z]$)
XIII: $1/2-x,\ 1-y,\ z-1/2$ (ось 2_1 $[1/4\ 0\ z]$ и трансляция b)

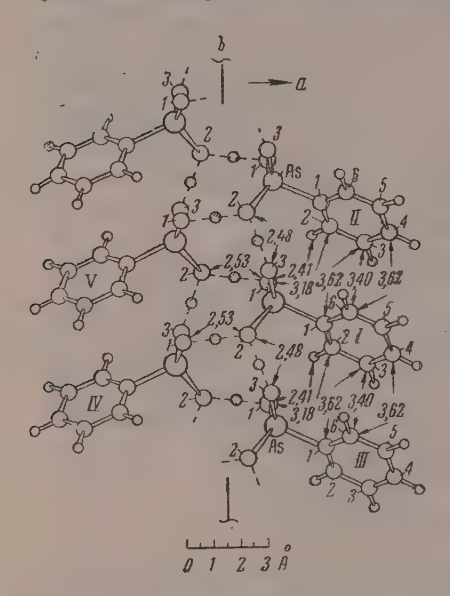
Кратчайшие межмолекулярные расстояния, отвечающие касаниям молекул, приведены на фиг. 3 и 4 и в табл. 2. Здесь указаны все расстояния между исходной молекулой I и ее соседями. Кратчайшие межмолекулярные расстояния приводят к следующим значениям межмолекулярных радиусов, использованным во всех расчетах данной работы: $R_{C}=1{,}71\pm0{,}07$ Å; $R_{O}=1{,}38\pm0{,}02$ Å; $R_{H}=1{,}13\pm0{,}05$ Å. Собственный объем молекулы без учета атомов водорода гидроксильных групп, образующих водородные связи, составляет $V_0=125$ Å^3; коэффициент упаковки $k=0{,}70$.

Два межмолекулярных расстояния O———O, несомненно, отвечают прочным водородным связям; это — расстояния $O_1(I)$———$O_2(V)=2{,}53$ Å и $O_2(I)$———$O_3(II)=2{,}48$ Å. Оба эти расстояния совпадают с нижним пределом для среднего по большому числу структур расстояния 2,5—2,7 Å между атомами кислорода, соединенными водородной связью [5]. Итак атомы O_1 и O_3 участвуют каждый в одной водородной связи, а атом O_2 — в двух, что служит дополнительным аргументом в пользу принадлежности O_1 и O_3 гидроксильным группам. Распределение водородных связей таково:

H—O_1

= O_2

H—O_3



Фиг. 4. Столбик молекул, объединенных водородными связями (пунктир)

Искажение валентных углов атома As можно объяснить, предположив, что атом O_2 стремится образовать одинаковые по прочности, а следовательно, и по длине водородные связи с атомами O_1 и O_3 соседних молекул. Простой геометрический анализ показывает, что для этого необходимо заметное смещение атомов O_3 и особенно O_2 из идеальных положений, что и согласуется с обнаруженными искажениями валентных углов. С аналогичным искажением валентных углов из-за стремления к образованию прочных водородных связей мы встречаемся и в других структурах, например щавелевой кислоты [3] и ее дигидрата [4]. Углы, образуемые водородными связями с валентными связями атомов кислорода, имеют следующие значения:

As—O_1—H . . . $O_2=\angle O_1=114°$ As—O_2 . . . H—$O_1=\angle O_2=117°$
As—O_3—H . . . $O_2=\angle O_3=115°$ As—O_2 . . . H—$O_3=\angle O_2=123°$.

Вполне закономерно, что для атома O_2, образующего двойную связь с As, эти углы близки к 120°, а для атомов O_1 и O_3 они уменьшены.

Водородные связи образуют две системы. Связи O_3—H...O_2 объединяют молекулы, выводимые друг из друга трансляцией b, в бесконечные цепочки. Две такие цепочки, связанные винтовой осью 2_1 [0y0],

Таблица 2

Межмолекулярные расстояния (d) и суммы межмолекулярных радиусов (ΣR)

Атомы	d, Å	ΣR, Å	Атомы	d, Å	ΣR, Å
C_6(I)———C_3 (II)	3,40	3,42	C_6(I)———O_1 (VII)	3,13	3,09
C_3(I)———C_6(III)	3,40	3,42	O_1(I)———C_6(XIII)	3,13	3,09
C_1(I)———C_3 (II)	3,62	3,42	C_5(I)———O_1 (VII)	3,15	3,09
C_3(I)———C_1(III)	3,62	3,42	O_1(I)———C_5(XIII)	3,15	3,09
C_4(I)———C_6(III)	3,62	3,42	C_6(I)———H_2(VIII)	2,70	2,84
C_6(I)———C_4 (II)	3,62	3,42	H_2(I)———C_6 (XII)	2,70	2,84
O_1(I)———C_2 (II)	3,18	3,09	C_5(I)———H_2 (VIII)	3,09	2,84
C_2(I)———O_1(III)	3,18	3,09	H_2(I)———C_5 (XII)	3,09	2,84
O_2(I)———O_3 (II)	2,48	3,47*	H_6(I)———O_1 (VII)	2,46	2,51
O_3(I)———O_2(III)	2,48	3,47*	O_1(I)———H_6(XIII)	2,46	2,51
O_1(I)———H_2 (II)	2,41	2,51	H_5(I)———O_1 (VII)	2,51	2,51
H_2(I)———O_1(III)	2,41	2,51	O_1(I)———H_5(XIII)	2,51	2,51
			H_3(I)———O_3 (XII)	2,66	2,51
O_1(I)———O_2 (V)	2,53	3,47*	O_3(I)———H_3(VIII)	2,66	2,51
O_2(I)———O_1(IV)	2,53	3,47*	H_2(I)———H_6 (XII)	2,37	2,26
			H_6(I)———H_2(VIII)	2,37	2,26
O_2(I)———H_5(VI)	2,37	2,51			
H_5(I)———O_2(IX)	2,37	2,51	C_4(I)———H_4(XI)	2,88	2,84
			H_4(I)———C_4 (X)	2,88	2,84
C_2(I)———C_6(XII)	3,64	3,42	C_4(I)———C_4 (X)	3,73	3,42
C_6(I)———C_2(VIII)	3,64	3,42	C_4(I)———C_4(XI)	3,73	3,42

* Сумма длины связи O—H и межмолекулярных радиусов H и O.

объединяются водородными связями O_1—H...O_2 в компактный, бесконечно вытянутый вдоль оси b столбик молекул (фиг. 4). Вся структура может рассматриваться как упаковка таких столбиков за счет осей 2_1 [x $^1/_4{}^1/_4$] и 2_1 [$^1/_4$ $0z$]. В каждой цепочке имеется плотнейшее наложение бензольных ядер соседних молекул (расстояния C_6(I)——C_3(II) = = C_3(I)——C_6(III) = 3,40 Å). Не менее плотной оказывается и поперечная упаковка вышеуказанных столбиков.

В заключение автор считает необходимым выразить благодарность М. Я. Крафту за предоставление препарата для исследования, Г. М. Лобановой за определение пьезоэлектрических свойств кристаллов, О. В. Старовскому за оформление чертежей.

ВЫВОДЫ

1. По двум проекциям электронной плотности определена кристаллическая структура фениларсоновой кислоты.

2. Найдены следующие длины связей: As—C = 1,97 Å, As=O = 1,65 Å, As—O = 1,75 Å. Атом As имеет искаженную тетраэдрическую валентную конфигурацию.

3. Упаковка молекул определяется прочными водородными связями —O—H...O= длиной 2,48 и 2,53 Å, объединяющими молекулы в бесконечные столбики.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
19.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Waser, V. Schomaker, J. Amer. Chem. Soc. 67, 2014 (1945).
2. Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions edited by L. E. Sutton, London, 1958.
3. E. G. Cox, M. W. Dougill, G. A. Jeffrey, J. Chem. Soc. 1952, 4854.
4. F. R. Ahmed, D. W. J. Cruickshank, Acta Crystallogr. 6, 385 (1953).
5. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд. АН СССР, М., 1955

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 11

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Р. Х. ФРЕЙДЛИНА и Н. А. СЕМЕНОВ

СИНТЕЗ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ТИПА $HOOC(CH_2)_mC_6H_4(CH_2)_nCOOH$

Как было показано в предыдущих сообщениях [1, 2], 1,1,1-трихлорпропен-1 и 1,1,3-трихлорпропен-1 могут быть использованы для получения разнообразных продуктов конденсации с ароматическими соединениями общего типа $ArCH_2CH=CCl_2$ и $Ar'(CH_2CH=CCl_2)_2$. В настоящей работе мы описываем применение 1,1,3-трихлорпропена-1 для синтеза дикарбоновых кислот, содержащих ароматическое ядро. Используя нитрометан в качестве растворителя, мы провели в присутствии хлористого алюминия конденсацию 1,1,3-трихлорпропена-1 с фенилуксусной, гидрокоричной и δ-фенилвалерьяновой кислотами и получили с хорошими выходами соответствующие продукты: p-$HOOCCH_2C_6H_4CH_2CH=CCl_2$ (I), p-$HOOCCH_2CH_2C_6H_4CH_2CH=CCl_2$ (II), p-$HOOC(CH_2)_4C_6H_4 \cdot CH_2CH=CCl_2$ (III).

Пара-положение заместителей доказывалось окислением полученных соединений до терефталевой кислоты, идентифицированной в виде ее диметилового эфира. Кроме того, для диметилового эфира β,β′-(p-фенилен)дипропионовой кислоты снят ИК-спектр поглощения, который показывает, что в области неплоских колебаний СН-групп кольца имеется полоса поглощения, характерная только для пара-замещения, и нет характеристических частот для орто- и мета-замещений. Гидролизом в мягких условиях (длительным перемешиванием с 88%-ной серной кислотой при комнатной температуре) соединения (I) и (II) удается превратить в 3-(p-фенилен)уксуснопропионовую и β,β′-(p-фенилен)дипропионовую кислоты, соответственно. Осуществить же гидролиз продукта (III) не удается, так как одновременно с гидролизом имеет место сульфирование в ядро, причем десульфирование полученного сульфопроизводного нагреванием с разбавленной серной кислотой либо с соляной кислотой к цели не приводит.

Синтез β-(p-карбоксифенил)пропионовой кислоты был осуществлен, исходя из 1,1,1,2-тетрахлор-3-(p-карбоксифенил)пропана [2] по схеме:

$$\underset{(IV)}{p\text{-}HOOCC_6H_4CH_2CHCl{-}CCl_3} \xrightarrow[CH_3OH]{Zn} p\text{-}HOOCC_6H_4CH_2CH=CCl_2 \xrightarrow{\text{гидролиз}}$$

$$\longrightarrow p\text{-}HOOCC_6H_4CH_2CH_2COOH.$$

Наличие в ядре вещества (IV) карбоксильной группы позволяет провести также и его гидролиз серной кислотой и получить с хорошим выходом α-хлор-β-(p-карбоксифенил)пропионовую кислоту p-$HOOCC_6H_4CH_2CHClCOOH$.

Как было показано Несмеяновым и Захаркиным [3], δ-хлорвалерьяновая кислота легко конденсируется с бензолом в присутствии хлористого алюминия, приводя к δ-фенилвалерьяновой кислоте. Наша по-

пытка осуществить дальнейшую конденсацию δ-хлорвалерьяновой кислоты с δ-фенилвалерьяновой окончились неудачей, так как не удалось найти подходящий инертный растворитель, в котором бы растворялись алюминевые соли исходных кислот и реакция протекала бы с достаточной скоростью. *p*-Фенилендивалерьяновую кислоту с выходом до 30% удалось получить одновременно с δ-фенилвалерьяновой при конденсации δ-хлорвалерьяновой кислоты с бензолом, взятым в небольшом избытке.

Ранее полученное соединение [2] *p*-$C_6H_4(CH_2CH{=}CCl_2)_2$, которое не удавалось перевести в *p*-фенилендипропионовую кислоту из-за сульфирования в ядро во время гидролиза серной кислотой, мы использовали для получения α,α′-дихлор-β,β′-(*p*-фенилен)дипропионовой кислоты. Синтез осуществлен посредством присоединения хлора в среде безводной муравьиной кислоты по схеме:

$$p\text{-}C_6H_4\,(CH_2CH{=}CCl_2)_2 \xrightarrow{Cl_2} p\text{-}C_6H_4\,(CH_2CHClCOOH)_2$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1,1,1,2-Тетрахлор-3-(*p*-карбоксифенил)пропан (*p*-$HOOCC_6H_4CH_2 \cdot CHCl{-}CCl_3$). В раствор 73,4 *г* (0,2 *М*) *p*-$CCl_2{=}CHCH_2C_6H_4CH_2 \cdot CHCl{-}CCl_3$ [2] в 800 *мл* ацетона при непрерывном перемешивании многократно добавлен небольшими порциями $KMnO_4$ до появления неисчезающей окраски. Осадок отфильтрован, трижды промыт горячим ацетоном и высушен; полученный сухой осадок был несколько раз экстрагирован кипящей водой. Водные вытяжки, соединенные вместе, упарены до 200 *мл* и подкислены соляной кислотой. Выделившаяся кислота перекристаллизована из спирта: т. пл. 194—195°; выход 43,5 *г* (72% от теорет.).

Метиловый эфир получен кипячением раствора этой кислоты в метаноле, насыщенном хлористым водородом; бесцветные кристаллы, т. пл. 83° (из гептана). Найдено: С 42,16; 42,23; Н 3,02; 3,22; Cl 44,65; 44, 61%. $C_{11}H_{10}O_2Cl_4$ Вычислено: С 41,78; Н 3,19; Cl 44,86%.

1,1-Дихлор-3-(*p*-карбоксифенил)пропен-1 (*p*-$HOOCC_6H_4CH_2CH{=}{=}CCl_2$). Дехлорированием 15,1 *г* (0,05 *М*) *p*-$HOOCC_6H_4CH_2CHCl{-}CCl_3$ цинковой пылью в метаноле получена кислота, которая, после перекристаллизации из водного ацетона, затем из гептана, имела т. пл. 154—154,5°; выход 10,1 *г* (87% от теорет.). Найдено: С 51,97; 51,68; Н 3,47; 3,62%. $C_{10}H_8O_2Cl_2$. Вычислено: С 51,97; Н 3,49%.

Метиловый эфир имел т. кип. 125—126° (2 *мм*) n^{20} 1,5540; d_4^{20} 1.2960. Найдено: *MR* 60,61. $C_{11}H_{10}O_2Cl_2 4|_{=}$. Вычислено *MR* 60,32.

β-(*p*-Карбоксифенил)пропионовая кислота (*p*-$HOOCC_6H_4CH_2CH_2 \cdot COOH$). Гидролиз кислоты $HOOCC_6H_4CH_2CH{=}CCl_2$ (6,9 *г*) 94%-ной серной кислотой проведен при 70—80° в течение 15 мин. до прекращения выделения хлористого водорода. Реакционная смесь вылита на лед и выделившаяся кислота перекристаллизована из кипящей воды; т. пл. 307—308°; выход количественный. Найдено: С 61,53; 62,02; Н 5,18; 5,19%. $C_{10}H_{10}O_4$. Вычислено: С 61,85; Н 5,19%. Литературные данные [4]: т. пл. 277—278°.

Диметиловый эфир ($CH_3OOCC_6H_4CH_2CH_2COOCH_3$): т. пл. 118—119° (из гептана). Найдено: С 64,17; 64,32; Н 6,00; 6,13%. $C_{12}H_{14}O_4$. Вычислено: С 64,80; Н 6,35%.

α-Хлор-β-(*p*-карбоксифенил)пропионовая кислота (*p*-$HOOCC_6H_4 \cdot CH_2CHCl{-}COOH$). Гидролиз 15,1 *г* кислоты *p*-$HOOCC_6H_4CH_2 \cdot CHCl{-}CCl_3$ концентрированной (96%-ной) серной кислотой проведен при 120—130° в течение 45 мин. до прекращения выделения хло-

ристого водорода. Кислота выделена, как описано в предыдущем опыте; выход 9,2 *г* (80% от теорет.); т. пл. 225—226° (из водного ацетона). Найдено: C 52,30; 52,15; H 3,87; 3,86; Cl 15,77; 15,10%. $C_{10}H_9O_4Cl$. Вычислено: C 52,53; H 3,97; Cl 15,51%.

Конденсация 1,1,3-трихлорпропена-1 с фенилуксусной кислотой (получение кислоты *p*-$HOOCCH_2C_6H_4CH_2CH{=}CCl_2$). К раствору 54 *г* (0,4 *М*) фенилуксусной кислоты и 29 *г* (0,2 *М*) 1,1,3-трихлорпропена-1 в 50 *г* нитрометана постепенно прибавлено при энергичном перемешивании 60 *г* (0,45 *М*) хлористого алюминия. После добавления всего хлористого алюминия раствор был нагрет на водяной бане (80°) в течение 15 мин., охлажден и вылит в смесь льда и соляной кислоты. Выделившееся масло извлечено бензолом, бензольные вытяжки промыты соляной кислотой и высушены над хлористым кальцием. После отгонки растворителя и избытка фенилуксусной кислоты остаток (40 *г*) перегнан в вакууме. Получено 33 *г* (67% от теорет.) кислоты (*p*-$HOOCCH_2C_6H_4 \cdot CH_2CH{=}CCl_2$); т. кип. 147—148° (0,5 *мм*); т. пл. 83—83,5° (из петролейного эфира). Найдено: C 53,96; 54,13; H 3,98; 4,14%. $C_{11}H_{10}O_2Cl_2$. Вычислено: C 53,90; H 4,11%.

Метиловый эфир ($CH_3OOCCH_2C_6H_4CH_2CH{=}CCl_2$) получен кипячением раствора кислоты в метиловом спирте в течение 2 час. в присутствии нескольких капель концентрированной H_2SO_4; т. кип. 123—124° (1 *мм*); n_D^{20} 1,5400; d_4^{20} 1,2470. Найдено: C 55,29; 55,08; H 4,48; 4,44; Cl 27,19; 26,94%; *MR* 65,20. $C_{12}H_{12}O_2Cl_2 \cdot 4$⌊═. Вычислено: C 55,61; H 4,67; Cl 27,36%; *MR* 64,94.

β-(*p*-фениленуксусно)пропионовая кислота ($HOOCCH_2C_6H_4CH_2CH_2 \cdot COOH$). Гидролиз 12,3 *г* $HOOCCH_2C_6H_4CH_2CH{=}CCl_2$ проведен при многочасовом перемешивании раствора в 75 *г* 88%-ной серной кислоты до прекращения выделения хлористого водорода. Кислота выделена обычным путем, перекристаллизована из горячей воды с прибавлением активированного угля; бесцветные мелкие иглы с т. пл. 183—184°; выход 4,7 *г* (45% от теорет.). Найдено: C 63,39; 63,15; H 5,67; 5,58%. $C_{11}H_{12}O_4$. Вычислено: C 63,45; H 5,81%.

Конденсация 1,1,3-трихлорпропена-1 с гидрокоричной кислотой (получение кислоты *p*-$HOOCCH_2CH_2C_6H_4CH_2CH{=}CCl_2$). Реакция проведена в нитрометане, как и в случае фенилуксусной кислоты. Из 36,4 *г* (0,3*М*) 1,1,3-трихлорпропена-1 и 90 *г* (0,6 *М*) гидрокоричной кислоты получено 56 *г* продуктов конденсации. При перегонке этих продуктов в вакууме в токе азота выделена кислота с т. кип. 164—165° (1 *мм*); 154—156° (0,5 *мм*); n_D^{20} 1,5560; d_4^{20} 1,2757; выход 46,7 *г* (60% от теорет.). Найдено: C 55,60; 55,42; H 4,67; 4,66%; *MR* 65,29. $C_{12}H_{12}O_2Cl_2$ 4⌊═. Вычислено: C 55,61; H 4,67%; *MR* 64,94.

Метиловый эфир ($CH_3OOCCH_2CH_2C_6H_4CH_2CH{=}CCl_2$): т. кип. 125—126° (0,5 *мм*); n_D^{20} 1,5372; d_4^{20} 1,2209. Найдено: C 57,07; 57,36; H 5,18; 5,20%; *MR* 69,90. $C_{13}H_{14}O_2Cl_2$ 4⌊═. Вычислено: C 57,16; H 5,17%; *MR* 69,55.

Если полученные продукты конденсации предварительно подвергнуть этерификации и затем отогнать образовавшийся сложный эфир в вакууме, то выход повышается до 73% от теоретического.

β,β′-(*p*-Фенилен)дипропионовая кислота [(*p*-$C_6H_4(CH_2COOH)_2$]. Гидролиз проведен при многочасовом перемешивании при комнатной температуре 13 *г* (0,05 *М*) кислоты $HOOCCH_2CH_2C_6H_4CH_2CH{=}CCl_2$ в растворе 75 *мл* 88%-ной серной кислоты до прекращения выделения хлористого водорода. Продукт перекристаллизован из метилового спирта; т. пл. 230°; выход 9,1 *г* (82% от теорет.). Найдено: C 65,00; 64,93; H 6,37; 6,29%. $C_{12}H_{14}O_4$. Вычислено: C 64,80; H 6,35%. Литературные данные [5]: т. пл. 223—224° (из метанола).

Диметиловый эфир получен при 5-минутном нагревании кислоты в метиловом спирте со следами серной кислоты; т. пл. 119—120° (из метанола); выход количественный. Найдено: C 67,16; 67,01; H 7,17; 7,34%.

$C_{14}H_{18}O_4$. Вычислено: С 67,18; Н 7,25%. Литературные данные [5]: т. пл. 115° (из метанола).

Конденсация 1,1,3-трихлорпропена-1 с δ-фенилвалерьяновой кислотой (получение кислоты $HOOC(CH_2)_4C_6H_4CH_2CH{=}CCl_2$). Реакция проведена в нитрометане, как и в случае фенилуксусной кислоты. Из 36,4 *г* (0,3 *М*) 1,1,3-трихлорпропена-1 и 107 *г* (0,6 *М*) δ-фенилвалерьяновой кислоты получено 69 *г* продуктов конденсации, из которых перегонкой в вакууме в токе азота выделена кислота с т. кип. 180—181° (1 *мм*); n_D^{20} 1,5450; d_4^{20} 1,2166. Найдено: С 58,85; 58,71; Н 5,66; 5,65; Cl 24,35; 24,51%; *MR* 74,63. $C_{14}H_{16}O_2Cl_2 \cdot 4\vDash$. Вычислено: С 58,55; Н 5,62; Cl 24,69%; *MR* 74,18; выход 56 *г* (65% от теорет.).

Кипячением в метиловом спирте в присутствии каталитического количества серной кислоты получен сложный метиловый эфир: т. кип. 143—144° (1 *мм*); n_D^{20} 1,5290; d_4^{20} 1,1715. Найдено: С 60,19; 60,03; Н 6,14; 6,24; Cl 23,34; 23,27%. Вычислено: С 59,81; Н 6,02; Cl 23,54%; выход количественный.

δ,δ′-(*p*-Фенилен)дивалерьяновая кислота $[C_6H_4(CH_2CH_2CH_2CH_2 \cdot COOH)_2]$. В раствор 102,5 *г* (0,75 *М*) δ-хлорвалерьяновой кислоты в 150 *г* бензола постепенно введено 107 *г* (0,8 *М*) хлористого алюминия, при перемешивании и внешнем охлаждении колбы ледяной водой. После добавления всего хлористого алюминия смесь нагрета до начала энергичного выделения хлористого водорода, затем нагревалась еще 15 мин. при кипении бензола. Реакционная смесь вскоре загустела, тогда было добавлено еще 100 *г* бензола и разжижившаяся масса вылита на лед с соляной кислотой. Бензольный слой промыт разбавленной соляной кислотой и высушен над хлористым кальцием. После отгонки растворителя и перегонки остатка в вакууме получены δ-фенилвалерьяновая кислота с т. кип. 135—136° (2 *мм*); т. пл. 59—60°; выход 70 *г* (52% от теорет.) и 39 *г* неперегоняющегося остатка. После трехкратной перекристаллизации этого остатка из метанола получена фенилендивалерьяновая кислота с т. пл. 180°; выхода 32,3 *г* (31% от теорет.). Найдено: С 68,79; 69,07; Н 7,87; 7,90%. $C_{16}H_{22}O_4$. Вычислено: С 69,04; Н 7,97%. Литературные данные [6]; т. пл. 179—182°.

Диметиловый эфир получен при 3-часовом кипячении кислоты в метаноле в присутствии нескольких капель серной кислоты; т. кип. 169—170° (~0,5 *мм*); n_D^{20}1,4975; d_4^{20} 1,0490. Найдено: С 70,15; 70,45; Н 8,64; 8,45%; *MR*85,54. $C_{18}H_{26}O_4 \cdot 3\vDash$. Вычислено: С 70,56; Н 8,55%; *MR* 85,04. Литературные данные [7]: т. кип. 182—184° (0,4 *мм*); т. пл. 25° (из пентана).

Диэтиловый эфир: т. кип. 160—161° (0,1 *мм*); n_D^{20} 1,4920; d_4^{20} 1,0238. Найдено: С 72,12; 72,04; Н 8,99; 9,05%; *MR*94,77. $C_{20}H_{30}O_4 \cdot 3\vDash$. Вычислено: С 71,83; Н 9,04%; *MR* 94,28.

α,α′-Дихлор-β,β′(*p*-фенилен)дипропионовая кислота $[C_6H_4(CH_2 \cdot CHCl{-}COOH)_2]$. Смесь 29,6 *г* (0,1 *М*) $C_6H_4(CH_2CH{=}CCl_2)_2$ и 60 *г* безводной муравьиной кислоты хлорировалась при 35° при энергичном перемешивании в течение 2 час. до выделения 7 *г* хлористого водорода. Реакционная смесь разбавлена водой, выделившееся масло отделено и обработано насыщенным горячим раствором соды. При охлаждении содовых вытяжек выпали кристаллы, которые были отделены, растворены в воде и водный раствор обесцвечен кипячением с активированным углем. При подкислении водного раствора соли выпало масло, которое вскоре закристаллизовалось. Температура плавления сырого продукта 183—187°. После перекристаллизации из уксусной кислоты т. пл. 199—200°; выход 8,7 *г* (30% от теорет.). Найдено: С 49,28; 49,40; Н 4,17; 4,11; Cl 24,10; 24,51%. $C_{12}H_{12}O_4Cl_2$. Вычислено: С 49,50; Н 4,16; Cl 24,36%. Литературные данные [7]: т. пл. 165° (из горячей воды; сперва выпадает в виде масла).

ВЫВОДЫ

1. Конденсацией 1,1,3-трихлорпропена-1 с фенилуксусной, гидрокоричной и δ-фенилвалерьяновой кислотами в присутствии $AlCl_3$ получены соединения строения: p-$HOOCCH_2C_6H_4CH_2CH{=}CCl_2$ (I), p-$HOOC(CH_2)_2 \cdot C_6H_4CH_2CH{=}CCl_2$ (II), p-$HOOC(CH_2)_4C_6H_4CH_2CH{=}CCl_2$ (III).

2. Гидролизом соединений (I) и (II) серной кислотой получены кислоты строения $HOOC(CH_2)C_6H_4(CH_2)_2COOH$, $HOOC(CH_2)_2C_6H_4 \cdot (CH_2)_2COOH$.

3. Конденсацией δ-хлорвалерьяновой кислоты с бензолом в присутствии $AlCl_3$ получена δ,δ′(p-фенилен)дивалерьяновая кислота наряду с δ-фенилвалерьяновой кислотой.

4. Сопряженным хлорированием дихлораллильного производного p-$C_6H_4(CH_2CH{=}CCl_2)_2$ в среде безводной муравьиной кислоты получена кислота строения p-$C_6H_4(CH_2CHClCO_2H)_2$.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
4.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Н. А. Семенов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1955**, 993.
2. Р. Х. Фрейдлина, Н. А. Семенов и А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 652.
3. А. Н. Несмеянов и Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1955**, 224.
4. O. Widman, Ber. **22**, 2272 (1889).
5. J. S. Kipping, Ber. **21**, 40 (1888).
6. D. J. Cram, H. U. Daeniker, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 2743 (1954).
7. F. Ephraim, Ber. **34**, 2787 (1901).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 11

Л. Г. МАКАРОВА и М. К. МАТВЕЕВА

РАЗЛОЖЕНИЕ БОРФТОРИДОВ АРИЛДИАЗОНИЕВ В НИТРОБЕНЗОЛЕ И ЭТИЛБЕНЗОАТЕ В ПРИСУТСТВИИ СВОБОДНОГО МЕТАЛЛА — ПОРОШКА МЕДИ

В предыдущих работах [1] было показано, что борфторид арилдиазония в отличие от других диазониевых солей, диарилперекисей и других источников арил-радикалов разлагается и в средах с малой диэлектрической постоянной гетеролитически, с передачей в реакции арилкатиона. Нам представлялось маловероятным, что синтез металлоорганических соединений (ароматических соединений ртути, свинца, олова, таллия, висмута, германия, магния) действием арилдиазонийборфторидов на свободный металл осуществляется также гетеролитическим механизмом. Казалось вероятным, что реакция синтеза металлоорганических соединений через борфториды арилдиазониев осуществляется по одному из двух возможных путей: 1) под воздействием металла диазонийкатион превращается в диазоформу, последующий распад которой происходит уже гомолитически:

$$\mathrm{Ar}.\overset{+}{\mathrm{N}}\equiv\mathrm{N}: + \cdot\mathrm{M}\cdot \longrightarrow \mathrm{Ar} \not{\cdot} \ddot{\mathrm{N}}\equiv\ddot{\mathrm{N}} \not{\cdot} \mathrm{M}^{+} \longrightarrow \mathrm{Ar}\cdot + \mathrm{N}_2 + \mathrm{M}^{\dot{+}} \qquad (1)$$

или же 2) металл восстанавливает продукт гетеролитического распада диазониевой соли — арилкатион, превращая его в арилрадикал:

$$\mathrm{Ar} \,\vdots\, :\mathrm{N}^{+}\equiv\mathrm{N}: \longrightarrow \mathrm{Ar}^{+} + \mathrm{N}_2;\ \mathrm{Ar}^{+} + \cdot\mathrm{M}\cdot \longrightarrow \mathrm{Ar}\cdot + \mathrm{M}\cdot^{+} \qquad (2)$$

В обоих случаях действующим агентом в реакции образования металлоорганического соединения является арил-радикал.

С целью подтверждения образования арил-радикала при синтезе металлоорганических соединений из арилдиазонийборфторидов нами произведено разложение борфторидов арилдиазониев в нитробензоле и борфторида фенилдиазония в этилбензоате в присутствии свободного металла — порошка меди. Предполагалось, что в присутствии свободного металла (порошка меди) будут обнаружены продукты гомолитического воздействия арил-радикалов на нитробензол и этилбензоат. В первом случае произойдет вступление арил-радикала во все три положения нитробензола, главным образом в орто- и пара-, а не исключительно в мета-положение, как это имеет место при разложении арилдиазонийборфторидов в нитробензоле в отсутствие меди. Во втором случае не образуется ни фенилбензоата, ни в качестве единственного продукта вступления фенила в ядро этилбензоата — эфира метадифенилкарбоновой кислоты, как это имеет место при разложении борфторида фенилдиазония в этилбензоате в отсутствие меди, а произойдет вступление фенила во все три положения этилбензоата и, главным образом, в пара- или орто-положения. Тем самым будет подтверждено

наше представление о механизме воздействия металлов на борфториды арилдиазониев при синтезе металлоорганических соединений.

Как и ожидалось, при разложении борфторидов арилдиазониев (с арилами — фенилом, паратолилом, параметоксифенилом, парахлорфенилом, ортокарбометоксифенилом, паракарбэтоксифенилом) в нитробензоле в присутствии большого количества меди в порошке образуются продукты гомолитической реакции — происходит вступление арила во все три положения нитробензола, но, главным образом, в орто- и пара-положения. Продукты реакции выделялись разгонкой и кристаллизацией и, кроме того, качественно анализировались методом ультрафиолетовой спектроскопии. Разложение борфторида фенилдиазония в этилбензоате в присутствии избытка порошка меди совершается также гомолитическим механизмом, с образованием продуктов воздействия фенилрадикалов на этилбензоат: в продуктах реакции не было обнаружено присутствия фенилбензоата даже в виде следов, главным же продуктом вступления фенила в ядро этилбензоата явился этиловый эфир парадифенилкарбоновой кислоты, мета-изомер образовался в незначительном количестве.

При разложении в присутствии меди в нитробензоле арилдиазонийборфторидов с арилами — фенилом, паратолилом, ортокарбометоксифенилом — было обнаружено образование продуктов вступления арила только в пара- и орто-положения к нитрогруппе нитробензола, соответственно: 4-нитродифенила, выделенного разгонкой и кристаллизацией, 2-нитродифенила (доказан спектрофотометрически в ультрафиолете), 4-метил-4′-нитродифенила и 4-метил-2′-нитродифенила, 2-карбометокси-4′-нитродифенила, выделенных разгонкой и кристаллизацией, и 2-карбометокси-2′-нитродифенила (доказан спектрофотометрически). Образования мета-изомеров в этих случаях не обнаружено. Разложение 4-метоксифенил- и 4-хлорфенилдиазонийборфторидов дало продукты вступления арилов во все три положения нитробензола — орто-, мета- и пара-, из них орто-изомер образовался в преобладающем количестве. Нами выделены разгонкой и кристаллизацией 4-метокси-4′-нитродифенил и 4-метокси-3′-нитродифенил. Наличие 4-метокси-2′-нитродифенила, 2′-нитро-, 4′-нитро- и 3′-нитро-4-хлордифенилов доказано спектрофотометрически. При разложении 4-карбэтоксифенилдиазонийборфторида нами выделены в качестве главного продукта вступления в ядро орто-изомер — 2-нитро-4′-карбэтоксидифенил и образовавшийся в меньшем количестве мета-изомер — 3-нитро-4′-карбэтоксидифенил. В этом случае и при разложении параметокси- и парахлорфенилдиазонийборфторидов нами выделены из продуктов реакции симметричные азосоединения — диэтиловый эфир азобензолдикарбоновой-4,4′-кислоты, 4,4′-диоксиазобензол и 4,4′-дихлоразобензол соответственно. Кроме того, в двух случаях выделены обычные продукты термического разложения борфторидов арилдиазониев: биарил (диметиловый эфир дифеновой кислоты при разложении борфторида ортокарбометоксифенилдиазония) и фторорганическое соединение (парафторбензойная кислота из продуктов разложения паракарбэтоксифенилдиазонийборфторида).

Следовательно, образованием продуктов гомолитической реакции при разложении борфторидов арилдиазониев в нитробензоле и этилбензоате в присутствии меди подтверждено, что присутствие металла превращает гетеролитический механизм распада арилдиазонийборфторида в гомолитический. Это заставляет предполагать такое же воздействие металлов на механизм распада диазониевых солей при синтезе металлоорганических соединений из арилдиазонийборфторидов, а может быть также и из других диазониевых солей. Образование наряду с производными бифенила также симметричных азосоединений говорит, по-видимому, в пользу первого из возможных путей распада диазониевой соли (ур. 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Разложение борфторида фенилдиазония в нитробензоле в присутствии меди. В 160 *г* (1,36 *м*) нитробензола при температуре 28° присыпано в течение полутора часов небольшими порциями попеременно 90 *г* (1 *М*) борфторида фенилдиазония и 50 *г* порошка меди по Гаттерману. Заметного поднятия температуры не происходило, от первых же порций реакционная смесь потемнела. Оставлено под мешалкой в течение 72 час., после чего реакция на диазоний отрицательная. Растворено в бензоле, отфильтровано от меди (комка смолы нет), бензольный раствор промыт водой, бензол отогнан, остаток перегнан в вакууме. После отгонки основного количества нитробензола получено: фракция I с т. кип. 110—170° (3 *мм*), 4,8 *г*; фракция II с т. кип. 170—200° (3 *мм*), 0,8 *г*. Фракция II постепенно закристаллизовалась, после кристаллизации из гептана температура плавления и смешанная температура плавления с заведомым паранитродифенилом 113°. Из фракции I после повторной перегонки отделено 2,3 *г* нитробензола и при 2—3 *мм* и 125—170° перегналось 2,2 *г* масла, которое подвергнуто качественному спектрографическому анализу в ультрафиолете в растворе изооктана (спектрофотометр СФ-4 системы Дианова — Клокова). Оптический анализ (качественно $\nu_{max} = 43\,000$ *см*$^{-1}$, $\varepsilon \cdot 10^{-4} = 0{,}5$) показывает, что это масло поглощает как орто-изомер ($\nu_{max} = 43\,000$ *см*$^{-1}$, $\varepsilon \cdot 10^{-4} = 1{,}6$) только менее интенсивно. В результате проведения подобного же разложения в аналогичных условиях (отношения компонентов, температуры, длительности реакции) борфторида фенилдиазония в нитробензоле, в отсутствие меди, был получен только метанитродифенил.

Разложение борфторида паратолилдиазония в нитробензоле в присутствии меди. В 250 *г* (2 *м*) нитробензола при температуре 28° внесено в течение одного часа при перемешивании попеременно 104 *г* (0,5*М*) паратолилдиазонийборфторида и 50 *г* меди в порошке. Подъема температуры почти не происходит. В течение следующих 5 дней реакционую смесь подогревали до 50—55°, а затем реакцию вели при комнатной температуре. Весь диазоний разложился (проба с β-нафтолом) через месяц. Растворено в бензоле; отфильтровано от смолы и порошка меди. Осадок смолы и порошка меди подщелочен и подвергнут перегонке с перегретым паром (температура бани 220°). Перегналось 0,8 *г* кристаллов. После кристаллизации из ацетона температура плавления и смешанная температура плавления с заведомым 4-метил-4′-нитродифенилом 140°. Фильтрат от осадка смолы и меди промыт 10%-ным раствором NaOH, водой, высушен $CaCl_2$. После отгонки бензола и (в вакууме) большей части нитробензола остаток перегнан с перегретым паром (температура бани 220—240°). Дистиллат извлечен эфиром, эфир отогнан, остаток разогнан в вакууме. Получены фракции: фр. I с т. кип. 75—110° (4 *мм*); 2,9 *г*; фр. II с т. кип. 150—175° (4 *мм*); 3,76 *г*; фр. III с т. кип. 175—182° (4 *мм*); 3,0 *г*.

Фракция I после повторной перегонки [т. кип. 45—46° (3 *мм*)] оказалась нитробензолом. Фракция III закристаллизовалась; после кристаллизации из метилового спирта вес 2,3 *г*, температуры плавления и смешанная температура плавления с 4-метил-4′-нитродифенилом 140°. Фракция II не закристаллизовывается при охлаждении снегом с солью. Она соединена с маточниками от кристаллизации осадков из фракции III и продукта перегонки смолы. После отгонки растворителей перегонкой в вакууме получено 3,6 *г* масла с т. кип. 140—150° (2 *мм*). Часть масла разбавлена гептаном; при медленном охлаждении выделились кристаллы с т. пл. 34°; смешанная температура плавления с заведомым 4-метил-2′-нитродифенилом 34—36°. Масло [т. кип. 140—150° (2 *мм*)], согласно качественному спектроскопическому анализу в ультрафиолете

(растворитель изооктан, $\nu_{max}=41\,000$ *см*$^{-1}$), также представляет собой 4-метил-2′-нитродифенил ($\nu_{max}=41\,000$ *см*$^{-1}$) и не содержит мета- и пара изомеров.

Разложение параметоксифенилдиазонийборфторида в нитробензоле в присутствии меди. В 250 *г* (2 *М*) нитробензола при 28° внесено в течение 2 час. при перемешивании мешалкой попеременно 111 *г* (0,5 *М*) параметоксифенилдиазонийборофторида и 50 *г* порошка меди. Перемешивалось 20 дней при 60° и 10 дней при 90°, после чего реакция на диазоний с β-нафтолом отрицательная. Отфильтровано от осадка меди и смолы. Этот осадок после обработки 10%-ным раствором едкого натра и перегонки с перегретым паром (температура бани 220°) дал 0,03 *г* желтых кристаллов; после двукратной кристаллизации из метанола т. пл. 64—75°. Согласно оптическому анализу (растворитель изооктан, $\nu_{max}=38\,500$ *см*$^{-1}$, $\nu_{min}=33\,000$ *см*$^{-1}$) продукт представляет собой в основном 4-метокси-3′-нитродифенил ($\nu_{max}=38\,500$ *см*$^{-1}$, $\nu_{min}=33\,000$ *см*$^{-1}$).

Фильтрат от осадка меди и смолы промыт 10%-ным раствором едкого натра и перегнан с перегретым паром (температура бани 240°). Последние капли погона закристаллизовались, после двукратной кристаллизации из метанола красные кристаллы, т. разл. 218—219°, содержит азот. По-видимому, они представляют собой 4,4′-диоксиазобензол. По литературным данным [2]: т. разл. 216—218°.

Основная масса дистиллата извлечена эфиром, высушена сульфатом натрия, после отгонки эфира и нитробензола перегнана в вакууме: фр. I с т. кип. 150—175° (2 *мм*); 3,71 *г*; фр. II с т. кип. 175—180° (2 *мм*); 5,4 *г*; фр. III с т. кип. 185—190° (2 *мм*); 0,12 *г*. Из фракций I и II выделились кристаллы, после раздельной кристаллизации из метанола т. пл. 82°, не дают депрессии температуры плавления с 4-метокси-3′-нитродифенилом. Соединены вместе, общий вес 2,6 *г*. Фильтрат от кристаллов из фракций I и II, согласно оптическому анализу ($\nu_{max}=42\,000$ *см*$^{-1}$), представляет собой орто-изомер (2-нитро-4′-метоксидифенил имеет $\nu_{max}=42\,000$ *см*$^{-1}$), вес 6,5 *г*. Фракция III закристаллизовалась, после кристаллизации из метанола температура плавления и смешанная температура плавления с 4-метокси-4′-нитродифенилом 107—108°; вес 0,12 *г*.

Разложение парахлорфенилдиазонийборфторида в нитробензоле в присутствии меди. В 150 *г* нитробензола внесено при 50° 65 *г* борфторида парахлорфенилдиазония и 50 *г* меди. Перемешивание реакционной смеси продолжалось 16 дней при 50° и 5 дней при 70°; после чего реакция на диазоний (β-нафтол) отрицательная. Отфильтровано от осадка смолы и меди, который промыт бензолом, 10%-ным раствором едкого натра и перегнан с перегретым паром (температура бани 220°). Первая часть погона (жидкость) присоединена к фильтрату от смолы и меди. Перегоняющиеся затем оранжевые кристаллы (4,3 *г*) после кристаллизации из метанола и ацетона плавятся при 180—182°. Найдено: С 57,65; 57,44; Н 3,50; 3,50%. C_6H_4NCl. Вычислено: С 57,30; Н 3,21%. По литературным данным [3, 4] для 4,4′-дихлоразобензола т. пл. 183—184°.

Фильтрат от смолы и меди после обычного промывания раствором щелочи, водой, отгонки бензола и нитробензола перегнан с перегретым паром (температура бани 240°). Вначале перегоняется жидкость, затем кристаллы светлые и несколько более темные, собранные раздельно. К жидкой части присоединены эфирные экстракты водных погонов, высушены хлористым кальцием, после отгонки растворителей перегнаны в вакууме; получено 2,2 *г* полужидкой массы, т. кип. 110—115° (2 *мм*). Кривая поглощения в ультрафиолете (растворитель изооктан, $\nu_{max}=42\,500$ *см*$^{-1}$), сходна с кривой поглощения 4-хлор-2′-нитродифенила ($\nu_{max}=42\,500$ *см*$^{-1}$). Перегнавшиеся с паром светлые кристаллы после кристаллизации из гептана плавятся при 100—127°,

вес 0,2 *г*, без дальнейшей кристаллизации подвергнуты оптическому анализу (в изооктане): $\nu'_{max} = 33\,800$ *см*$^{-1}$ и $\nu''_{max} = 40\,000$ *см*$^{-1}$, т. е. эти кристаллы содержат 4-хлор-4′-нитродифенил ($\nu_{max} = 33\,800$ *см*$^{-1}$) и 4-хлор-3′-нитродифенил ($\nu_{max} = 40\,000$ *см*$^{-1}$). Фракция более темных кристаллов 0,38 *г* имеет $\nu'_{max} = 33\,800$ *см*$^{-1}$ и $\nu''_{max} = 42\,500$ *см*$^{-1}$, т. е. имеет спектр, сходный со спектром 4-хлор-4′-нитродифенила и 4-хлор-2′-нитродифенила. При кристаллизации обеих фракций кристаллов отделено еще 4,2 *г* 4,4′-дихлоразобензола с т. пл. 180—182°.

Разложение ортокарбометоксифенилдиазонийборфторида в нитробензоле в присутствии меди. Опыт проводился в условиях, аналогичных предыдущим: нитробензола 200 *г*, диазонийборфторида 100 *г*, меди 57 *г*. Температура при внесении диазониевой соли и меди 24°, продолжительность внесения ~1 час. Выдержка 30 дней при комнатной температуре; отфильтровано от осадка смолы и меди. Из осадка после обычной обработки раствором щелочи и перегонки с перегретым паром при перегонке в вакууме получены фракции: фр. I с т. кип. 147—170° (4 *мм*); несколько капель; фр. II с т. кип. 170—186° (4 *мм*) несколько капель. Фракция I при охлаждении выделила небольшое количество кристаллов с т. пл. 74—78°, не дает депрессии температуры плавления в смешанной пробе с 2-карбометокси-4′-нитродифенилом. Вся фр. I имеет $\nu_{max} = 36\,000$ *см*$^{-1}$ (2-карбометокси-4′-нитродифенил, $\nu_{max} = 36\,000$ *см*$^{-1}$), от $\nu_{max} = 40\,000$ *см*$^{-1}$ вид кривой аналогичен кривой для 2-карбометокси-2′-нитродифенила (не имеет максимумов и минимумов). Фракция II при охлаждении и разбавлении этиловым спиртом кристаллов не выделяет, при спектроскопировании в ультрафиолете имеет вид кривой, аналогичный кривой для 2-карбометокси-2′-нитродифенила.

Из фильтрата от осадка смолы и меди после обычной обработки водным раствором щелочи, перегонки с перегретым паром и отгонки нитробензола, после двукратной перегонки в вакууме [т. кип. 175—180° (2 *мм*)] получено 3,8 *г* кристаллического вещества. После кристаллизации из гептана и спирта т. пл. 72°; $\nu_{max} = 35\,500$ *см*$^{-1}$; $\nu_{min} = 38\,000$ *см*$^{-1}$. Найдено: С 70,54; 70,75; Н 5,17; 5,24%. $C_8H_7O_2$. Вычислено: С 71,10; Н 5,22%.

По литературным данным [4] для диметилового эфира дифеновой кислоты т. пл. 73,5°.

После омыления 10%-ным водно-спиртовым раствором КОН эфир дал дифеновую кислоту, кристаллизованную из воды, т. пл. 222°. По литературным данным [4]: температура плавления дифеновой кислоты 228°. Найдено: С 69,80; 69,62; Н 4,20; 4,31%. $C_7H_5O_2$. Вычислено: С 69,42; Н 4,16%.

Разложение паракарбэтоксифенилдиазонийборфторида в нитробензоле в присутствии меди. Опыт проводился аналогично предыдущим: нитробензола 210 *г*, паракарбэтоксифенилдиазонийборфторида 111 *г*, порошка меди 56 *г*, начальная температура 40—50°. Перемешивание в течение двух недель при 70—80°. Осадок смолы и меди отфильтрован и промыт бензолом. Соединенные фильтраты промыты 10%-ным раствором NaOH, бензол и нитробензол отогнаны, остаток перегнан с перегретым паром (температура бани 240°) и затем в вакууме: т. кип. 230—235° (10 *мм*); 2,6 *г*. Остаток частично закристаллизовался. После кристаллизации из гептана температура плавления и смешанная температура плавления с 2-нитро-4′-карбэтоксидифенилом 71—72°. Перегонка с перегретым паром (температура бани 240°) осадка смолы и меди дала два вида кристаллов: оранжевые и бесцветные. Последние отделены возгонкой от оранжевых кристаллов. Возогнанные бесцветные кристаллы плавятся при 179—180°, растворимы в щелочи; на лакмус кислые. Найдено: С 59,75; 59,77; Н 3,70; 3,79%. $C_7H_5O_2$. Вычислено: С 60,00; Н 3,60%. По литературным данным [5] для парафторбензойной кислоты т. пл. 181—182°.

Остаток после отделения возгонкой парафторбензойной кислоты красного цвета, после кристаллизации из гептана плавится при 143°. Найдено: С 66,25; 66,31; Н 5,59; 5,44%. $C_9H_9O_2N$. Вычислено: С 66,24; Н 5,52%. По литературным данным [6] для диэтилового эфира азобензолдикарбоновой-4,4′-кислоты т. пл. 145,5°.

Дистиллат от перегонки осадка смолы и меди, отделенный от кристаллов парафторбензойной кислоты и азосоединения, извлечен эфиром, высушен хлористым кальцием. После отгонки эфира и нитробензола осталось 6,9 *г* желтого полукристаллического осадка. Кристаллы отсосаны, кристаллизацией и возгонкой из них выделено еще некоторое количество парафторбензойной кислоты и азосоединения. Сырой фильтрат имеет кривую спектра поглощения $\nu_{max}=40\,500$ *см*$^{-1}$, сходную с таковой для 2-нитро-4′-карбэтоксидифенила ($\nu_{max}=41\,000$ *см*$^{-1}$), однако с ν_{max} смещено в сторону ν_{max} для 3-нитро-4′-карбэтоксидифенила ($\nu_{max}=39\,000$ *см*$^{-1}$). После перегонки его в вакууме т. кип. 160—170° (3 *мм*). Получено 1 *г* кристаллического осадка. Температура плавления и смешанная температура плавления с 3-нитро-4′-карбэтоксидифенилом 103—106°.

Разложение борфторида фенилдиазония в этиловом эфире бензойной кислоты в присутствии меди. В хорошо перемешиваемую взвесь 14 *г* порошка меди в 180 *г* этилового эфира бензойной кислоты небольшими порциями при комнатной температуре внесено в течение 2 час. 76 *г* борфторида фенилдиазония. Температура от каждого внесения поднималась до 32°, но разложение шло медленно. Внесено еще 14 *г* меди и перемешивание продолжалось в течение 2 дней (с перерывом на ночь) при 60° и один день при 80°. После этого реакция на диазосоединения в реакционной смеси отрицательная. Реакционная смесь растворена в эфире, отфильтрована от меди, промыта 10%-ным раствором едкого натра, водой, высушена хлористым кальцием. После отгонки эфира и большей части этилбензоата перегнана в вакууме: фракция I с т. кип. 130—152° (2 *мм*); 3,6 *г*; фракция II с т. кип. 152—210° (2 *мм*); 3,1 г.

Каждая фракция в отдельности омылена кипячением в течение 3 час. с 20 *мл* 20%-ного раствора едкого кали в метиловом спирте. После отгонки спирта и подкисления соляной кислотой добавлена сода до щелочной реакции и перегнано с паром. В обоих опытах в дистиллате реакция на фенол и с хлорным железом, и с бромной водой отрицательная. К остатку от перегонки с паром добавлено по 3 *мл* 10%-ного раствора едкого натра, разбавлено водой. В опыте из фракции II нерастворившийся в щелочи осадок отфильтрован, нагрет с концентрированной соляной кислотой в течение 15 мин., образовавшиеся иглы 0,36 *г* перекристаллизованы из этилового спирта. Температура плавления и смешанная температура плавления с парадифенилкарбоновой кислотой 222°. Из щелочного фильтрата от подкисления соляной кислотой выпал осадок, расплавившийся после возгонки при 121°; смешанная температура плавления с бензойной кислотой 121°.

В опыте из фракции III нерастворившийся в щелочи осадок после аналогичной обработки дал 0,43 *г* парадифенилкарбоновой кислоты с т. пл. 220°. Полутвердый осадок, выпавший от подкисления соляной кислотой щелочного фильтрата, извлечен эфиром, эфирный раствор высушен сернокислым натрием, эфир отогнан, остаток подвергнут дробной кристаллизации из гептана. Получено 0,2 *г* вещества с температурой плавления и смешанной температурой плавления с заведомой метадифенилкарбоновой кислотой 159—160° и 0,35 *г* бензойной кислоты с температурой плавления и смешанной температурой плавления 121°.

За производство оптических измерений авторы выражают признательность И. Я. Качкуровой.

ВЫВОДЫ

В присутствии порошка меди при разложении борфторидов арилдиазониев в нитробензоле и этилбензоате получены продукты гомолитического распада диазониевой соли. Синтез металлоорганических соединений из диазониевых солей в присутствии металлов происходит гомолитическим механизмом.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
19.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов и Л. Г. Макарова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1947**, 213; Уч. зап. МГУ **132**, 109 (1950): Л. Г. Макарова и сотрудники, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 565, 693, 1452.
2. A. Hantzch, Ber. **43**, 2512 (1910).
3. D. Vorländer, F. Meyer, Liebigs Ann. Chem. **320**, 130 (1902).
4. G. Schulz, Liebigs Ann. Chem. **203**, 97 (1880).
5. O. Wallach, Liebigs Ann. Chem. 235, 263 (1886).
6. F. Meyer, K. Dahlem, Liebigs Ann. Chem. **326**, 332 (1903).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 11

Б. А. АРБУЗОВ, В. С. ВИНОГРАДОВА и М. А. ЗВЕРЕВА

ЭФИРЫ β-КЕТОФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 7. О ПРОДУКТАХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ α-ХЛОРЦИКЛОГЕКСАНОНА С ДИЭТИЛОВЫМ ЭФИРОМ ЭТИЛФОСФИНИСТОЙ КИСЛОТЫ И НАТРИЕВОЙ СОЛЬЮ МОНОЭТИЛОВОГО ЭФИРА ЭТИЛФОСФИНИСТОЙ КИСЛОТЫ

В продолжение предыдущих исследований по взаимодействию α-галоидкарбонильных соединений с триэтилфосфитом и диэтилфосфористым натрием [1] нами была изучена реакция между α-хлорциклогексаноном и диэтиловым эфиром этилфосфинистой кислоты и натриевой солью моноэтилового эфира этилфосфинистой кислоты. При действии α-хлорциклогексанона на диэтиловый эфир этилфосфинистой кислоты [2] было выделено с хорошим выходом вещество с т. кип. 85—86° (0,5 *мм*); d_4^{20} 1,0709; n_D^{20} 1,4642. Найдено *MR* 56,26. $C_{10}H_{19}O_3P$ ⊨. Вычислено *MR* 56,49 *.

При титровании продукта перфталевой кислотой было получено 150% непредельности, считая на одну двойную связь **. Высокая непредельность может быть объяснена более глубоким окислением циклогексенового кольца перфталевой кислотой. Из литературных источников известно, что надбензойная кислота окисляет циклогексанон и циклопентанон до соответствующих лактонов [3]. Переэтерификация продукта этиловым спиртом проходит до циклогексанона и диэтилового эфира этилфосфиновой кислоты. При действии 2,4-динитрофенилгидразина был получен 2,4-динитрофенилгидразон циклогексанона.

Спектр комбинационного рассеяния продукта реакции между α-хлорциклогексаноном и диэтиловым эфиром этилфосфинистой кислоты имел следующие частоты:

($\Delta\nu$, *см*$^{-1}$) 243(2д), 280(2д), 316(1), 384(0), 439(1д), 529(1д), 608(1), 627(2), 705(5ш), 742(1), 770(3), 801(2), 837(3), 849(2), 896(1), 925(3), 985(3), 1048(4), 1078(3), 1100(3), 1138(1), 1176(3), 1237(2), 1267(4), 1299(2), 1338(2), 1370(1), 1409(2), 1434(8), 1454(5), 1683(6), 2657(0), 2717(0), 2843(6), 2863(3д), 2885(4д), 2931(5ш, дв.), 2977(3), 3024(1), 3064(2).

Продукт взаимодействия α-хлорциклогексанона с натриевой солью моноэтилового эфира этилфосфинистой кислоты [4] имел т. кип. 91—93° (0,5 *мм*); d_4^{20} 1,0793; n_D^{20} 1,4665; найдено *MR* 55,99 и по своим константам несколько отличался от продукта, полученного при реакции α-хлорциклогексанона с диэтиловым эфиром этилфосфинистой кислоты.

При переэтерификации этиловым спиртом был получен циклогексанон и этиловый эфир этилфосфиновой кислоты. С 2,4-динитрофенилгидразином получен 2,4-динитрофенилгидразон циклогексанона. Титрование перфталевой кислотой дало 100% непредельности, считая на одну двой-

---

* Для этилового эфира этилциклогексанон-2-ил 1-фосфиновой кислоты [1] MR_D вычислено 55,93.

** Подобная картина была получена при титровании перфталевой кислотой продукта взаимодействия α-хлорциклогексанона с триэтилфосфитом, где получено 170% непредельности [1].

ную связь. Спектр комбинационного рассеяния продукта 91—93° (0,5 *мм*) имел следующие частоты:

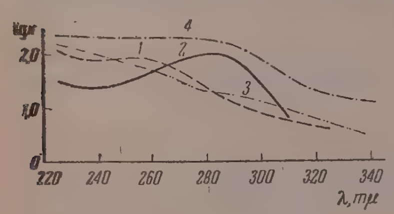
($\Delta\nu$, *см*$^{-1}$) 244(2д), 277(2д), 318(2д), 380(2д), 439(2д), 492(2), 528(2), 598(2ш), 626(2), 656 (3), 706(3ш), 742(1), 768(3), 806(0), 836(3), 850(1), 896(1), 926(3), 984(3), 1046(4), 1078(3), 1100(3), 1137(1), 1176(4), 1235(2), 1266(5), 1296(3), 1339(-), 1371(2), 1410(2), 1435(6), 1455(4), 1627(1), 1683(4), 2658(3), 2717(2), 2746(1), 2775(1), 2843(4), 2887(3ш), 2938(8ш), 2981(4д), 3025(1), 3066(3).

Сравнение спектров комбинационного рассеяния продуктов взаимодействия α-хлорциклогексанона с диэтиловым эфиром этилфосфинистой кислоты и с натриевой солью моноэтилового эфира этилфосфинистой кислоты показало большое сходство имеющихся частот. Спектры не содержат частоты карбонильной группы, а имеют частоты 1684 и 1683 *см*$^{-1}$ соответственно. По литературным данным спектры 1-метилциклогексена [5], карвоментена [6] и других 1-замещенных производных циклогексена имеют комбинационную частоту валентного колебания группы C = C около 1680 *см*$^{-1}$, близкую найденной нами. Отсутствие в спектрах частоты карбонильной группы показало, что при реакции не образуется этилового эфира этилциклогексанон-2-ил-1-фосфиновой кислоты (I):

CH_2 — CH_2 — $C{=}O$; CH_2 — CH_2 — CH_2 — $CH{-}P(O)(C_2H_5)(OC_2H_5)$ (I)

Получение смешанного циклогексен-1-ил-1-диэтилового эфира фосфорной кислоты при реакции взаимодействия α-хлорциклогексанона с триэтилфосфитом [1] и наличие в спектрах продуктов характерной частоты 1684 *см*$^{-1}$ * непредельной связи C=C позволяет считать, что при действии на α-хлорциклогексанон диэтилового эфира этилфосфинистой кислоты образуется смешанный циклогексен-1-ил-1-этиловый эфир этилфосфиновой кислоты (II). Эфир (II) образуется также и при взаимодействии α-хлорциклогексанона с натриевой солью моноэтилового эфира этилфосфинистой кислоты:

CH_2 — CH_2 — $C{-}O{-}P(O)(C_2H_5)(OC_2H_5)$; $\parallel$ CH; CH_2 — CH_2 (II)



Фиг. 1. УФ-спектры поглощения:

1 — циклогексен-1-ил-1-этиловый эфир этилфосфиновой кислоты в CH_3OH; *2* — то же в $CH_3OH + CH_3ONa$; *3* — продукт с т. кип. 91—93° (0,5 *мм*) в CH_3OH; *4* — то же в $CH_3OH + CH_3ONa$

УФ-спектры полученных продуктов приведены на фиг. 1. По УФ-спектрам также имеет место некоторое различие продуктов взаимодействия α-хлорциклогексанона с диэтиловым эфиром этилфосфинистой кислоты или натриевой солью моноэтилового эфира этилфосфинистой кислоты. По характеру поглощения в растворе метилового спирта (см. фигуру, кривая *1*) продукт, полученный с диэтиловым эфиром этилфосфинистой кислоты, имеет большое сходство с поглощением этилизопропенилового

* Частота 1684 *см*$^{-1}$ была найдена нами также в спектре диэтилциклогексенилового эфира фосфорной кислоты [1].

эфира этилфосфиновой кислоты [7]. В растворе метилового спирта, содержащего метилат натрия (фиг., кривая *2*), наблюдается четкий максимум 2800 Å, который можно отнести за счет поглощения циклогексанона, образующегося при алкоголизе циклогексен-1-ил 1-этилового эфира этилфосфиновой кислоты (II) в щелочной среде.

Кривая поглощения (фиг., кривая *3*) продукта с т. кип. 91—93° (0,5 *мм*) в растворе метилового спирта имеет более плавный характер. При прибавлении в раствор метилата натрия наблюдается сильное возрастание поглощения в области 2800 Å (кривая *4*). Отсутствие резко выраженного максимума 2800 Å, очевидно, объясняется наличием примесей. Вполне возможно, что это поглощение вызвано присутствием этилового эфира этилэпокси-1,2-циклогексил-1-фосфиновой кислоты (III), так как изменение поглощения в щелочной среде вполне аналогично изменению поглощения этилового эфира этилэпоксиизопропилфосфиновой кислоты в равных условиях [7]:

```
                          O
                          ||  /C2H5
          CH2             P
        /     \          / \
     CH2        C      /    OC2H5
      |         |  \
      |         |    O
     CH2        CH /
        \      /
          CH2
```

(III)

Как видно из изложенного материала, реакция между диэтиловым эфиром этилфосфинистой кислоты или натриевой солью моноэтилового эфира этилфосфинистой кислоты, с одной стороны, и α-хлорциклогексаноном — с другой, идет в тех же направлениях, что и в случае триэтилфосфита и диэтилфосфористого натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Действие диэтилового эфира этилфосфинистой кислоты на α-хлорциклогексанон. Опыт проводился в условиях, описанных для хлорацетона [7]. К 15 *г* хлорциклогексанона было прибавлено по каплям 16,9 *г* диэтилового эфира этилфосфинистой кислоты. Прибавление эфира производилось с такой скоростью, чтобы в колбе температура держалась 65—80°. После нагревания в течение 30 мин. при 80—100° продукт реакции перегонялся. Была выделена фракция в количестве 16,6 *г* (67,7% от теорет.) со следующими константами: т. кип. 85—86° (0,5 *мм*); d_4^{20} 1,0709; n_D^{20} 1,4642. Найдено: P 14,21%; *MR* 56,26. $C_{10}H_{19}O_3P$. Вычислено: P 14,22%; *MR* 56,49.

Переэтерификация этиловым спиртом (10 *мл*) в присутствии этилата натрия (0,1 *г* Na) продукта с т. кип. 85—86° (0,5 *мм*) (5 *г*) проводилась при нагревании в течение 2 час. на водяной бане. Нейтрализовано ледяной уксусной кислотой. Перегонка дала циклогексанон (1,2 *г*) (получен 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 158—159°) и диэтиловый эфир этилфосфиновой кислоты (2 *г*) 78—80° (9 *мм*); d_4^{20} 1,0216, n_D^{20} 1,4170.

Действие натриевой соли моноэтилового эфира этилфосфинистой кислоты на α-хлорциклогексанон.

В колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, было помещено 17,4 *г* α-хлорциклогексанона в эфире и прилит эфирный раствор натриевого производного, приготовленного из 16 *г* этилового эфира этилфосфинистой кислоты в 150 *мл* эфира. После дополнительного нагревания на водяной бане в течение полутора часов и отделения осадка хлористого натрия и отгонки эфира остаток был разогнан с применением дефлегматора Видмера. Был выделен про-

дукт в количестве 11,3 *г* или 39,5% от теорет. со следующими константами: т. кип. 91—93° (0,5 *мм*); d_4^{20} 1,0793; n_D^{20} 1,4665. Найдено: P 14,17%; *MR* 55,99 · $C_{10}H_{19}O_3P$ ⫞. Вычислено: P 14,22%; *MR* 56,49.

Переэтерификация этиловым спиртом проводилась, как описано выше. Взято 4 *г* продукта, получено при перегонке: циклогексанон (динитрофенилгидразон т. пл. 158—159°) и диэтиловый эфир этилфосфиновой кислоты [т. кип. 53—55° (2 *мм*); d_4^{20} 1,0284; n_D^{20} 1,4160].

Спектры комбинационного рассеяния света снимались на трехпризменном спектрографе ИСП-51 от возбуждающих ртутных линий 4358 и 4047 Å, УФ-спектры поглощения — на кварцевом спектрофотометре СФ-4.

ВЫВОДЫ

Действием диэтилового эфира этилфосфинистой кислоты на α-хлорциклогексанон получен циклогексен-1-ил-1-этиловый эфир этилфосфиновой кислоты. Циклогексен-1-ил-1-этиловый эфир этилфосфиновой кислоты получается также при взаимодействии натриевой соли моноэтилового эфира этилфосфинистой кислоты с α-хлорциклогексаноном.

Химический институт Казанского
филиала АН СССР и
Химический ин-т им. А. М. Бутлерова
Казанского университета
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
16.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова и Н. А. Полежаева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1960, 832.
2. Б. А. Арбузов и Н. И. Ризположенский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1952, 854.
3. S. L. Friess, J. Amer. Chem. Soc. 71, 2571 (1949).
4. Б. А. Арбузов и Н. И. Ризположенский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1952, 956; 1955, 253.
5. C. Chiurdoglu, A. Guillemonat, Bull. Soc. Chim. France, 5, 1624 (1938).
6. R. Lespieau, M. Bourguel, Bull. Soc. Chim. France, 47, 1365 (1930).
7. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова и М. А. Зверева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1960, 1772.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 11

П. И. АЛИМОВ и О. Н. ФЕДОРОВА

СИНТЕЗЫ И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ДИ-N-ЗАМЕЩЕННЫХ АМИДОФОСФАТОВ

В предыдущих сообщениях [1] были описаны физиологически активные ди-N-замещенные амидоэфиры фосфорной кислоты, в которых одним из заместителей водорода амидной группы является алкил или арил, а заместителем второго — какое-либо фосфорорганическое производное. В настоящей работе, являющейся продолжением указанных исследований, были осуществлены синтезы ди-N-замещенных амидов фосфорной кислоты, которые в амидной группе наряду с фосфорорганической группировкой содержат углеводородный радикал — этилкарбоксиметил, т. е. соединений вида

$$(C_2H_5O)_2\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{P}}N\begin{cases}P(OR)_2\\ CH_2COOC_2H_5\end{cases}$$

Эти фосфорорганические производные могут быть также активными в физиологическом отношении, так как они принадлежат к указанному выше типу замещенных амидов и, кроме этого, содержат при азоте радикал-$CH_2COOC_2H_5$, который находясь в составе некоторых фосфорорганических соединений придает им биологическую активность, (например, N-замещенные амидофосфаты, смешанные эфиры тиофосфорной кислоты).

Ди-N-замещенные амидофосфаты получались нами при действии хлорангидридов диалкилфосфористой кислоты на N-этилкарбоксиметиламид диэтилфосфорной кислоты по схеме:

$$(RO)_2PCl + (C_2H_5O)_2P(O)NHCH_2COOC_2H_5 + (C_2H_5)_3N \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (C_2H_5O)_2P(O)N\begin{cases}P(OR)_2\\ CH_2COOC_2H_5\end{cases} + (C_2H_5)_3N\cdot HCl$$

Реакция протекает при комнатной температуре в растворе эфира. Судя по количеству выделяющегося при реакции хлористоводородного триэтиламина, взаимодействие реагирующих веществ осуществляется полностью, но, по-видимому, основная реакция осложняется побочными процессами, которые и снижают выходы продуктов.

Так как ди-N-замещенные амидофосфаты содержат трехвалентный фосфор, связанный с эфирными группами, то поэтому они дают характерные реакции для эфиров фосфористой кислоты, т. е. присоединяют серу, изомеризуются в эфиры алкилфосфиновых кислот при действии

галоидных алкилов

$$(C_2H_5O)_2P(=O)N\begin{cases}P(OГ)_2\\ CH_2COOC_2O_5\end{cases} \begin{cases}\xrightarrow{+S} (C_2H_5O)_2P(=O)N\begin{cases}P(=S)(OR)_2\\ CH_2COOC_2H_5\end{cases}\\ \xrightarrow{+RX} (C_2H_5O)_2P(=O)N\begin{cases}P(=O)(OR)R\\ CH_2COOC_2H_5\end{cases}\end{cases}$$

При проведении процесса изомеризации были встречены некоторые затруднения. Оказалось, что эта реакция идет только в случае тех производных, которые имеют низшие углеводородные радикалы в эфирных группах при трехвалентном фосфоре. Начиная с пропилового радикала по причине, вероятно, пространственных затруднений изомеризация веществ не идет и при повышенной температуре и при применении активных йодистых алкилов. Хлорангидрид диэтилфосфорной кислоты, будучи менее активным, чем соответствующий хлорангидрид кислоты трехвалентного фосфора, в описанных выше условиях с N-этилкарбоксиметиламидом диэтилфосфорной кислоты не реагирует совсем. В качестве растворителя нами применялся бензол, но и в этом случае реакция не шла и при продолжительном кипячении. Без растворителя взаимодействие веществ проходило частично, однако выделить в чистом виде продукт реакции не удалось ввиду того, что температуры кипения исходного вещества и синтезируемого близки между собой.

Применяя в качестве исходного монозамещенного амида N-этилкарбоксиметиламид диэтилтиофосфористой кислоты и действуя на него хлорангидридом диэтилфосфористой кислоты мы получили полностью N-замещенный амидотиофосфат

$$(C_2H_5O)_2P(=S)NHCH_2COOC_2H_5 + ClP(OC_2H_5)_2 + (C_2H_5)_3N \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (C_2H_5O)_2P(=S)N\begin{cases}P(OC_2H_5)_2\\ CH_2COOC_2H_5\end{cases} + (C_2H_5)_3N\cdot HCl$$

Эта реакция проходит в более жестких условиях, чем для соответствующего монозамещенного амида диэтилфосфорной кислоты. Сера присоединяется к трехвалентному фосфору амидотиофосфата с трудом и неполностью. Попытка изомеризовать продукт реакции йодистым этилом была неудачной. Вещество начало разрушаться еще при нагревании с галоидным алкилом и окончательно разложилось при перегонке.

При действии хлорангидрида диэтилфосфористой кислоты на этиловый эфир глицина были получены моно- и ди- N-замещенные амиды диэтилфосфористой кислоты:

$$(C_2H_5O)_2PCl + H_2NCH_2COOC_2H_5 + (C_2H_5)_3N \rightarrow \quad (1)$$

$$\rightarrow (C_2H_5O)_2PNHCH_2COOC_2H_5 + (C_2H_6)_3N\cdot HCl$$

$$2(C_2H_5O)_2PCl + H_2NCH_2COOC_2H_5 + 2(C_2H_5)_3N \rightarrow \quad (2)$$

$$\rightarrow [(C_2H_6O)_2P]_2NCH_2COOC_2H_2 + 2(C_2H_5)_3N\cdot HCl$$

При взаимодействии алкоксидихлорфосфитов с N-этилкарбоксиметиламидом диэтилфосфорной кислоты образуются производные с тремя атомами фосфора

$$2\,(C_2H_5O)_2\underset{\underset{O}{\parallel}}{P}NHCH_2COOC_2H_5 + Cl_2POR + 2\,(C_2H_5)_3N \rightarrow$$

$$\rightarrow ROP\left[N\begin{matrix} \diagup PO(C_2H_5)_2 \\ \diagdown CH_2COOC_2H_5 \end{matrix}\right]_2 + 2\,(C_2H_5)_3N\cdot HCl$$

Формулы всех синтезированных соединений, их физические константы и выходы приведены в таблице.

Таблица

Номер	Формула соединения	Т. кип., °C (*P*, *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено	Содержание *P*, % найдено	Содержание *P*, % вычислено	Выход, %
I	$(C_2H_5O)_2P(O)N[P(OC_2H_5)_2]CH_2COOC_2H_5$	120—121 (0,5)	1,4470	1,1338	84,60	84,88	17,52 17,53	17,27	35,84
II	$(C_2H_5O)_2P(O)N[P(OC_3H_7\text{-}i)_2]CH_2COOC_2H_5$	132—134 (1)	1,4430	1,1008	93,19	93,09	15,67 15,84	16,02	53,1
III	$(C_2H_5O)_2P(O)N[P(OC_3H_7)_2]CH_2COOC_2H_5$	146—148 (1)	1,4455	1,1076	93,05	93,09	16,04 15,80	16,02	50,0
IV	$(C_2H_5O)_2P(S)N[P(OC_2H_5)_2]CH_2COOC_2H_5$	140,143,5 (1)	1,4705	1,1441	91,53	91,40	16,51 16,67	16,53	36,3
V	$C_2H_5OP[N(PO(OC_2H_5)_2)CH_2COOC_2H_5]_2$	215—217 (2)	1,4575	1,2010	125,3	124,73	17,01 16,98	16,85	20,5
VI	$i\text{-}C_3H_7OP[N(PO(OC_2H_5)_2)CH_2COOC_2H_5]_2$	—	1,4435	1,1722	129,32	129,4	16,55 16,36	16,43	96,6
VII	$(C_2H_5O)_2PNHCH_2COOC_2H_5$	85—86 (2)	1,4442	1,0575	56,01	56,064	13,93 13,86	13,9	34,6
VIII	$[(C_2H_5O)_2]NCH_2COOC_2H_5$	110—115 (1)	1,4520	1,0910	84,52	85,03	17,64 17,65	18,07	29
IX	$(C_2H_5O)_2P(O)N[P(O)(OC_2H_5)(C_2H_5)]CH_2COOC_2H_5$	152—153 (1)	1,4420	1,165[illegible]	81,51	81,66	16,94 17,00	17,27	74,7
X	$(C_2H_5O)_2P(O)N[PS(OC_3H_7\text{-}i)_2]CH_2COOC_2H_5$	152—154 (1)	1,4570	1,1434	99,80	99,52	14,65 14,58	14,79	62,36
XI	$[(C_2H_5O)_2P(S)]_2NCH_2COOC_2H_5$	156—157 (1)	1,4835	1,1807	93,53	97,7	15,55 15,72	15,23	44,61

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Действие диизопропилхлорфосфита на N-этилкарбоксиметиламид диэтилфосфорной кислоты (II). К раствору 21,51 *г* (0,09 *М*) амидофосфата $(C_2H_5O)_2\underset{\underset{O}{\parallel}}{P}-NHCH_2COOC_2H_5$ [т. кип. 135—136° (1 *мм*)] и 10,1 *г* (0,1 *м*) триэтиламина $(C_2H_5)_3N$ в 60 *мл* сухого эфира прикапы-

вался хлорангидрид диизопропилфосфористой кислоты $(i\text{-}C_3H_7O)_2PCl$ 16,6 *г* (0,09 *М*). После прибавления хлорангидрида реакционная масса перемешивалась 4 часа при комнатной температуре. Получено 12 *г* (97%) хлористоводородного триэтиламина $(C_2H_5)_3N \cdot HCl$ и 36,1 *г* сырого продукта после удаления растворителя. Перегонка велась из колбы Арбузова при 1 *мм*. Получено: фр. I; т. кип. 48—124°; 3 *г*; фр. II, т. кип. 124—139°; 27,8 *г*; остаток — 1,5 *г*.

При перегонке фракции II получено 18,5 *г* (53,1% от теорет.) вещества с т. кип. 132—134° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4430; d_4^{20} 1,1008. Найдено: Р 15,67; 15,84%; *MR* 93,19. $C_{14}H_{31}O_7P_2N$. Вычислено Р 16,02%; *MR* 93,09. В аналогичных условиях были получены соединения (I) и (III), указанные в таблице.

Действие диэтилхлорфосфата на N-этилкарбоксиметиламид диэтилтиофосфорной кислоты (IV). 20,4 *г* (0,08 *М*) амидотиофосфата $(C_2H_5O)_2P(S)NHCH_2COOC_2H_5$ [т. кип. 130—131° (2 *мм*)], 8,2 *г* (0,081 *М*) триэтиламина $(C_2H_5)_3N$ и 12,5 *г* (0,08 *М*) хлорангидрида $(C_2H_5O)_2PCl$ в растворе бензола нагревались при слабом кипении растворителя и при перемешивании в течение 6 час. Получено 9,1 *г* (83%) соли амина $(C_2H_5)_3N \cdot HCl$ и 25,8 *г* (86%) сырого продукта. После двух перегонок выделена основная фракция с т. кип. 140—143,5° (1 *мм*); выход 10,9 *г* (36,3%); n_D^{20} 1,4705; d_4^{20} 1,1441. Найдено: Р 16,51; 76,67; S 8,51 8,52%; MR 91,53. $C_{12}H_{27}O_6P_2NS$. Вычислено: Р 16,53; S 8,53%; MR 91,40.

Действие этилдихлорфосфита на N[1]- этилкарбоксиметиламид диэтилфосфорной кислоты (V). Этилдихлорфосфит $C_2H_5OPCl_2$ 5,3 *г* (0,036 *М*) прибавлялся из капельной воронки к эфирному раствору амидофосфата $(C_2H_5O)_2P(O)NHCH_2COOC_2H_5$ 17,2 *г* (0,072 *М*) [т. кип. 133—134° (1 *мм*)] и триэтиламина 7,8 *г* (0,077 *М*) при охлаждении колбы ледяной водой. Затем масса перемешивалась 4 часа при комнатной температуре. Получено 9,4 *г* (95%) соли амина $(C_2H_5)_3N$—HCl и 18,6 *г* (93%) сырого продукта в виде светложелтой густой жидкости. Перегонка производилась из колбы Арбузова при 2 *мм*. Получено: фр. I, т. кип. 135—206°; 6,25 *г*; фр. II, т. кип. 206—215°; 1,5 *г*; фр. III, т. кип. 215—217°; 4,08 *г*. Выход фракции III с т. кип. 215—217° (2 *мм*), 4,08 *г* (20,5% от теорет.); n_D^{20} 1,4575; d_4^{20} 1,201. Найдено Р 17,01; 16,98%; *MR* 125,3. $C_{18}H_{39}O_{11}P_3N_2$. Вычислено: Р16,85%; *MR* 124,73. Вещество растворимо в воде и наиболее употребляемых органических растворителях. Аналогично было синтезировано фосфорорганическое производное (VI). Так как это вещество разлагалось при перегонке, то физические константы, выход и результаты анализа приводятся для технического продукта.

Действие хлорангидрида диэтилфосфористой кислоты на этиловый эфир глицина (VII). Хлорангидрид диэтилфосфористой кислоты $(C_2H_5O)_2PCl$ 15,18 *г* (0,097 *М*), [т. кип. 74—75° (60 *мм*)] прибавлялся к раствору этилового эфира глицина $NH_2CH_2COOC_2H_5$ 10 *г* (0,097 *М*) и триэтиламина $(C_2H_5)_3N$ 11 *г* (0,108 *М*) в эфире. После прибавления хлорангидрида масса перемешивалась 3 часа при комнатной температуре. Получено 12 *г* (90%) соли амина $(C_2H_5)_3N \cdot HCl$. Остаток по удалении растворителя перегонялся при 2 *мм*. Получено: фр. I, т. кип. 45—80°; 3 *г*; фр. II, т. кип. 80—100°; 11,3 *г*; фр. III, т. кип. 100—140°, 2,3 *г*; остаток — 2 *г*. При перегонке фракции II с т. кип. 80—100° (2 *мм*) выделено 7,5 *г* (34,6%) вещества с т. кип. 85—86° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4442; d_4^{20} 1,0575. Найдено: Р 13,93; 13,86%; *MR* 56,01. $C_8H_{18}O_4PN$. Вычислено: Р 13,90%; *MR* 56,064.

Получение N-этилкарбоксиметиламида дидиэтилфосфористой кислоты (VIII). К раствору этилового эфира глицина $NH_2CH_2COOC_2H_5$ 5,25 *г* (0,051 *М*) и триэтиламина 11 *г* (0,108 *М*) в эфире прибавлялся хлорангидрид диэтилфосфористой кислоты $(C_2H_5O)_2PCl$ 15,96 *г* (0,102 *М*) [т. кип. 74—75° (60 *мм*)] при охлаждении колбы ледяной во-

дой. Затем масса перемешивалась 4 часа при комнатной температуре. Получено 12,2 *г* (86,2%) соли амина $(C_2H_5)_3N{\cdot}HCl$. Остаток после удаления хлористоводородного триэтиламина и растворителя перегонялся при 1 *мм*. Получено: фр. I, т. кип. 52—92°; 1,6 *г*; фр. II, т. кип. 92—132°; 11,02, остаток — 2,5 *г*.

Из фракции II при перегонке выделено вещество с т. кип. 110—115° (1 *мм*) в количестве 5,2 *г* (29%); n_D^{20} 1,4520; d_4^{20} 1,0910. Найдено: Р 17,64; 17,65%; *MR* 84,52. $C_{12}H_{27}O_8P_2N$. Вычислено: Р 18,07%; *MR* 85,03.

Реакции ди-N-замещенных амидофосфатов

Изомеризация N-этилкарбоксиметиламида диэтилфосфорной и диэтилфосфористой кислот йодистым этилом (IX). 8,3 *г* амидофосфата

$$(C_2H_5O)_2P(=O)N\begin{cases}P(OC_2H_5)_2\\ CH_2COOC_2H_5\end{cases}$$

[т. кип. 120—121° (0,5 *мм*)] и 1 *мл* йодистого этапа запаивались в стеклянную трубку и нагревались в продолжении 4 час. при 135—140°. При перегонке получено 6,2 *г* (74,7%) вещества с т. кип. 152—153° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4420; d_4^{20} 1,1658. Найдено: Р 16,94; 17,00%; *MR* 81,51. $C_{12}H_{27}O_7P_2N$. Вычислено: Р 17,27%.

Изомеризация N-этилкарбоксиметиламида диэтилфосфорной и дипропилфосфористой кислот йодистым пропилом. 5,6 *г* амидофосфата

$$(C_2H_5O)_2P(=O)N\begin{cases}P(OC_3H_7)_2\\ CH_2COOC_2H_5\end{cases}$$

[т. кип. 146—148° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4455 и 1 *мл* йодистого пропила нагревались в запаянной трубке при 150—155° в течение 5 час. При перегонке получена фракция с т. кип. 144—150° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4425; выход 3,5 *г* (62,5%). Таким образом реакция изомеризации не прошла.

Изомеризация N-этилкарбоксиметиламида диэтилтиофосфорной и диэтилфосфористой кислот йодистым этилом. 1,8 *г* амидотиофосфата

$$(C_2H_5O)_2P(=S)N\begin{cases}P(OC_2H_5)_2\\ CH_2COOC_2H_5\end{cases}$$

и 1 *мл* йодистого этила в запаянной трубке нагревались в продолжении 4 час. при 140—150°. Жидкость побурела и выделилась сера. При перегонке вещество разложилось.

Присоединение серы к N-этилкарбоксиметиламиду диэтилфосфорной и диизопропилфосфористой кислот (X). В колбочку с обратным холодильником помещалось 8 *г* (0,21 *М*) амида

$$(C_2H_5O)_2P(=O)N\begin{cases}P(OC_3H_7\text{-}i)_2\\ CH_2COOC_2H_5\end{cases}$$

[т. кип. 132—134° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4430], 0,67 *г* (0,021 г-атом) порошкообразной серы и 10 *мл* сухого бензола. Реакционная смесь нагревалась при кипении бензола 3 часа. При перегонке получено 5,5 *г* (62,4%) вещества с т. кип. 152—154° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4570; d_4^{20} 1,1434. Найдено: Р 14,65; 14,58%; *MR* 99,8. $C_{14}H_{31}O_7P_2NS$. Вычислено: Р 14,79%; *MR* 99,42. В аналогичных условиях было получено соединение (XI).

ВЫВОДЫ

1. С целью изыскания физиологически активных соединений синтезированы ди-N-замещенные амидо(тио)фосфаты

$$(C_2H_5O)_2\underset{\underset{O\,(S)}{\|}}{P}N\begin{matrix}\diagup P(OR)_2 \\ \diagdown CH_2COOC_2H_5\end{matrix}$$

взаимодействием соответствующих диалкилхлорфосфитов $(RO)_2PCl$ с N-этилкарбоксиметиламидом диэтил(тио)фосфорной кислоты

$$(C_2H_5O)_2\underset{\underset{O\,(S)}{\|}}{P}NHCH_2COOC_2H_5$$

2. Исследованы реакции присоединения к полученным веществам серы и изомеризации их в производные алкилфосфиновых кислот под влиянием галоидных алкилов.

3. При действии хлорангидрида диэтилфосфористой кислоты на этиловый эфир глицина получены моно- и ди-N-замещенные амиды диэтилфосфористой кислоты $(C_2H_5O)_2PNHCH_2COOC_2H_5$; $[(C_2H_2O)_2P]_2 \cdot NCH_2COOC_2H_5$.

4. Взаимодействием алкоксидихлорфосфитов с N-этилкарбоксиметиламидом диэтилфосфорной кислоты синтезированы производные с тремя атомами фосфора.

$$ROP\left[N\begin{matrix}\diagup PO(OC_2H_5)_2 \\ \diagdown CH_2COOC_2H_5\end{matrix}\right]_2$$

Химический институт
им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала АН СССР

Поступило
11.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Арбузов, П. И. Алимов, М. А. Зверева, И. Д. Неклесова и М. А. Кудрина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1954**, 1047; Б. А. Арбузов, П. И. Алимов и О. Н. Федорова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 932.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 11

Р. Н. СТЕРЛИН, Р. Д. ЯЦЕНКО, Л. Н. ПИНКИНА и И. Л. КНУНЯНЦ

ПЕРФТОРВИНИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ НЕМЕТАЛЛОВ

Среди фторированных элементоорганических соединений 5-й группы известны лишь трифторметильные и гептафторпропильные производные, полученные в результате гомолитических реакций перфторметилйодида с элементарными фосфором и мышьяком [1]. Как оказалось, в отличие от трифторйодметана и гептафторйодпропана перфторвинилгалогениды не образуют соответствующих производных указанных элементов, а превращаются в продукты циклодимеризации. Так, при нагревании белого фосфора или мышьяка с $CF_2=CFJ$, $CF_2=CFBr$ или $CF_2=CFCl$ при 160° и выше были получены соответственно перфторциклобутен, 1,2-дибром- и 1,2-дихлорциклобутаны. Образование перфторциклобутена в первом случае является следствием отщепления йода от первоначально образующегося 1,2-дийодгексафторциклобутана. Доказательством последнего является установленное нами образование перфторциклобутена при нагревании $CF_2=CFJ$ при 200°.

Ранее нами было показано, что перфторвинилйодид и перфторвинилбромид легко образуют соответствующие магнийорганические соединения [2], которые были использованы для введения перфторвинильного радикала к углероду и к кремнию [2, 3]. Представляло интересным воспользоваться этим (единственным пока) средством перфторвинилирования для получения перфторвинильных производных других элементов и, в частности, фосфора, мышьяка и сурьмы. Взаимодействием перфторвинилмагниййодида в эфирном растворе с $AsCl_3$, PCl_3 и $SbCl_3$ были получены исключительно третичные производные: три-(трифторвинил)-арсин три-(трифторвинил)фосфин и три-(трифторвинил)стибин

$$3\,CF_2=CFMgJ + ЭX_3 \longrightarrow (CF_2=CF)_3Э + 3\,MgJX$$

При этом первичные и вторичные производные не образуются. Попытки получения последних диспропорционированием между три-(трифторвинильными) производными и галогенидами соответствующих элементов к успеху также не привели.

В основу синтеза перфторвинилдихлорарсина была положена известная в ряду обычных хлорарсинов реакция расщепления 10-алкил-5,10-дигидрофенарсазина сухим хлористым водородом [4]. Соответствующее перфторвинильное производное дигидрофенарсазина получено нами в результате реакции перфторвинилмагниййодида и адамсита с количественным выходом. Однако разложение 10-перфторвинил-5,10-дигидрофенарсазина сухим хлористым водородом при 160—180° приводит к образованию треххлористого мышьяка, трифторэтилена и солянокислого дифениламина вследствие того, что сначала имеет место отщепление перфторвинильного радикала, образующего трифторэтилен, а затем уже происходит расщепление фенарсазинового кольца по C—As связи.

Было показано [5], что трет- бутилдихлорарсин получается с хорошим выходом при разложении соответствующего производного фенар-

сазина жидким хлористым водородом. Этот способ оказался пригодным и для получения перфторвинилдихлорарсина, который при взаимодействии $CF_2{=}CFAs(C_6H_4)_2NH$ и жидкого хлористого водорода был выделен нами с практически количественным выходом. Получение первичных и

$$CF_2{=}CF{-}As(C_6H_4)_2NH \xrightarrow[HCl\ 20\ ат]{160-180^\circ} CF_2{=}CFH + [(C_6H_4)_2NH\,AsCl] \longrightarrow (C_6H_5)_2NH \cdot HCl + AsCl_3$$

$$CF_2{=}CF{-}As(C_6H_4)_2NH \xrightarrow[20^\circ]{HCl\ жидк.} CF_2{=}CFAsCl_2 + (C_6H_5)_2NH \cdot HCl$$

вторичных перфторвинилгалоидфосфинов также было осуществлено иным способом.

Рядом авторов найдено, что замещенные амиды алкилфосфиновых кислот легко расщепляются хлористым водородом или соляной кислотой с образованием соответствующих хлорангидридов или самих кислот [6]. Нами показано, что аналогичные процессы имеют место и в ряду производных трехвалентного фосфора. При обработке хлорангидрида тетраэтилдиамида фосфористой кислоты и тетраэтилдиамида этилфосфинистой кислоты в растворе ксилола сухим, газообразным хлористым водородом были получены соответственно треххлористый фосфор и этилдихлорфосфин. Описанный метод и был использован для получения перфторвинилхлорфосфинов. В результате взаимодействия перфторвинилмагниййодида с хлорангидридом тетраэтилдиамида фосфористой кислоты был получен тетраэтилдиамид перфторвинилфосфинистой кислоты, который при действии сухого хлористого водорода в эфирном растворе был превращен в трифторвинилдихлорфосфин — бесцветную жидкость, дымящую на воздухе. Обработкой последнего трехфтористой сурьмой был получен терфторвинилдифторфосфин — бесцветная жидкость, самовоспламеняющаяся на воздухе.

Аналогичным образом из $(C_2H_5)_2NPCl_2$ и перфторвинилмагниййодида был получен диэтиламид ди-(трифторвинил)фосфинистой кислоты, разложением которого сухим хлористым водородом был синтезирован ди-(трифторвинил)хлорфосфин, а обработкой последнего трехфтористой сурьмой был получен ди-(трифторвинил) фторфосфин — бесцветная жидкость, воспламеняющаяся на воздухе.

В отличие от трифторметильных производных мышьяка и фосфора, которые под действием щелочи уже на холоду разлагаются с выделением фтороформа [7], полученные три-(трифторвинил)арсин и три-(трифторвинил)фосфин не выделяют трифторэтилена даже при нагревании; таким образом перфторвинильный радикал в описываемых соединениях не проявляет псевдогалоидных свойств. При взаимодействии указанных веществ с водными растворами щелочей, по-видимому, происходит присоединение воды по месту кратной связи перфторвинильного радикала с последующим отщеплением фтористого водорода; количество фтор-иона, найденное в гидролизате, соответствует 6 атомам фтора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие перфторвинилйодида с фосфором*. В пробирку из нержавеющей стали помещались фосфор (12*г*) (промытый сероуглеродом и высушенный в вакууме в токе N_2) и перфторвинилйодид (18 *г*). После 40-ча-

* Реакция $CF_2{=}CFBr$ и $CF_2{=}CFCl$ с фосфором, а также реакция $CF_2{=}CFJ$ с мышьяком и димеризация собственно перфторвинилйодида проводились в аналогичных условиях.

сового нагревания реакционной смеси при температуре 180—200° пробирка охлаждалась до —70° и вскрывалась. Летучие продукты реакции улавливались в ловушке, охлажденной до —70°. Последующей перегонкой в токе азота были выделены: фракция с т. кип. 5—6° (3 *г*) и фракция с т. кип. 28—30° (10 *г*). Фракция с т. кип. 5—6° представляет собой перфторциклобутен, охарактеризованный в виде 1,2-дибромперфторциклобутана с т. кип. 95°; n_D^{20} 1,3902; d_{20}^{20} 2,1981. По литературным данным [8] для $\overline{CFBr—CF_2—CF_2—CFBr}$ т. кип. 96°; n_D^{20} 1,3889; d_{20}^{20} 2,1974. Фракция с т. кип. 30° представляет собой исходный перфторвинилйодид, d_{20}^{20} 2,0764; n_D^{20} 1,3974.

Три- (трифторвинил) арсин. К перфторвинилмагниййодиду (из 21,2 $CF_2 = CFJ$ и 2,5 *г* Mg в 80 *мл* эфира) в течение 40 мин. при —18÷—15° добавлялось 5 *г* треххлористого мышьяка. Затем реакционная смесь перемешивалась при —20° в течение часа, нагревалась до —10° и разлагалась 17%-ной соляной кислотой (40 *мл*). Эфирный слой отделялся и после осушки над $MgSO_4$ подвергался перегонке в токе азота, в результате которой выделены: фракция с т. кип. 56° (105—110 *мм*); 5,7 *г* (окрашена йодом) и фракция с т. кип. 80—140° (105 *мм*); 1,5 *г*. Фракция I встряхивалась с металлической ртутью и подвергалась повторной разгонке в токе азота; выделено 3,6 *г* (выход 40%) бесцветной жидкости с т. кип. 58° (95 *мм*); 50° (70 *мм*) и 110—111° (746 *мм*), представляющей собой три-(трифторвинил) арсин; n_D^{18} 1,3998; d_4^{18} 1,8400. Найдено: F 54,1; As 23,20; C 22,42%; *MR* 41,2; мол. в. 316,0, C_6F_9As. Вычислено: F 53,77; As 23,57; C 22,46%; *MR* 41,07; мол. в. 317,9.

Три- (трифторвинил) фосфин. Перфторвинилмагниййодид получался из 16,0 *г* $CF_2 = CFJ$ и 4,3 *г* магния в 50 *мл* абсолютного эфира. К эфирному раствору $CF_2 = CFMgJ$ при —20° прибавлялось 3,5 *г* PCl_3 в 15 *мл* эфира. Наблюдалось разогревание реакционной массы и появление оранжевого осадка. После прибавления всего PCl_3 реакционная смесь перемешивалась при —20° в течение 1 часа, затем к колбе присоединялись дефлегматор, холодильник, приемник и далее — ампулы, охлажденные до —78° и —110°, соединенные со склянкой Тищенко с H_2SO_4. Система продувалась азотом и производилась отгонка эфира. Остаток перегонялся в вакууме. Конденсат, собранный в первой ампуле (вторая ампула осталась пустой), перегонялся из колбы Фаворского в токе азота. После отгонки эфира выделены: фракция с т. кип. 55—80° (0,3 *г*) и фракция с т. кип. 93—102° (2,5 *г*). После встряхивания фракции II с каплей металлической ртути и повторной перегонки в токе азота выделено бесцветное вещество с т. кип. 99—101°; $n_D^{23,5}$ 1,3309; $d_4^{23,5}$ 1,615, представляющее собой три-(трифторвинил) фосфин; выход 35,4%. Найдено F 63,76; P 10,92%: *MR* 39,39; мол. вес 251,4. C_6F_9P. Вычислено: F 62,4; P 11,32%; *MR* 39,20; мол. в. 271,0.

Три-(трифторвинил) стибин. К эфирному раствору $CF_2 = CFMgJ$ (из 28,8 *г* $CF_2 = CFJ$) при энергичном перемешивании добавлялся эфирный раствор свежеперегнанной $SbCl_3$ (8,3 *г*). Температура реакционной массы поддерживалась —35÷40°. По окончании прибавления всего количества $SbCl_3$ смесь перемешивалась в течение 2 час. Затем реакционная масса разлагалась насыщенным водным раствором NH_4Cl. Эфирный раствор промыт водой, высушен над прокаленным $MgSO_4$ и подвергнут разгонке. Получено 5,4 *г* (выход 41%) вещества с т. кип. 75—75,5° (74 *мм*); n_D^{24} 1,4190, d_4^{24} 2,06. Найдено: F 46,5; Sb 34,0%; *MR* 44,76. C_6F_9Sb. Вычислено: F 46,8; Sb 33,4%; *MR* 45,56 *.

* $AR_{Sb} = 16,2$.

10-Трифторвинил-5,10-дигидрофенарсазин. К раствору $CF_2 = CFMgJ$ (из 87 *г* $CF_2 = CFJ$ и 10,8 *г* Mg) в 420 *мл* абсолютного серного эфира при —20° из реторты небольшими порциями добавлялся адамсит (51 *г*). По окончании добавления адамсита реакционная масса перемешивалась 1 час при температуре —20° и оставлена на ночь. На следующий день реакционная масса при —15÷—10° и при сильном перемешивании обрабатывалась раствором 25%-ной H_2SO_4 (400 *мл*.) Эфирный раствор отделялся, водный экстрагировался эфиром, и объединенный эфирный экстракт сушился над прокаленным $MgSO_4$. Эфир отгонялся, остаток — желтое кристаллическое вещество (58 *г*) [выход 75%, т. пл. 122° (из спирта)] представляет собой 10-трифторвинил-5,10-дигидрофенарсазин. Найдено: As 23,13; F 18,45; N 4,30%. $C_{14}H_9AsF_3N$. Вычислено: As 23,3; F 17,65; N 4,34%.

Трифторвинилдихлорарсин. В пробирку из нержавеющей стали емкостью 70 *мл* помещалось 12,4 *г* $CF_2 = CFAs(C_6H_4)_2NH$ (высушен над P_2O_5); пробирка охлаждалась до —110°, и туда вносилось 50 *мл* жидкого HCl. Пробирка герметически закрывалась и встряхивалась в течение 1,5 час.*. После испарения хлористого водорода, из пробирки сначала при комнатной температуре, а затем при нагревании на кипящей водяной бане (при 12—15 *мм*) отогнана бесцветная с резким раздражающим запахом жидкость (8,3 *г*), которая собиралась в ловушке. Остаток в пробирке представляет собой солянокислый дифениламин (7,8 *г*). Выделенный из четырех пробирок жидкий продукт сушился над $MgSO_4$ и подвергался перегонке, в результате которой выделено 20,8 *г* (выход 92,5%) перфторвинилдихлорарсина с кип. 115°, n_D^{20} 1,4820; d_4^{20} 1,9800. Найдено C 10,58, As 32,6 **; Cl 30,92**; Cl 31,75 **; F 25,30% **; *MR* 32,59; мол. в. 219,0. $C_2F_3AsCl_2$. Вычислено: C 10,57; As 33,0; $Cl^{**}_{гидр} = Cl^{***}_{сож}$ 31,70; F 25,10%; *MR* 31,65****; мол. в. *M* 227,0.

21 *г* сухого 10-перфторвинил-5,10-дигидрофенарсазина помещены в трехгорлую колбу емкостью 150 *мл*, снабженную мешалкой, трубкой для ввода хлористого водорода и прямым холодильником с приемником. К последнему присоединена U-образная трубка с водой для поглощения HCl и далее осушительная система (H_2SO_4, $CaCl_2$) и две ампулы, охлаждаемые до —110°. Через расплавленное вещество в течение 4,5 час. пропускался сначала медленный, а затем быстрый ток сухого хлористого водорода. Температура бани поддерживалась сначала при 140—160° (30 мин.), а затем 180—210°. При температуре бани 160° в ловушку начал конденсироваться газ, а основное его количество собрано при температуре 180—185°. Всего получено 3,6 *г* газа, представляющего собой трифторэтилен, выход 68% от теорет., т. кип.—55°. По литературным данным для $CF_2{=}CFH$ т. кип.—56°. Найдено: мол.в. 80,95. C_2F_3H. Вычислено: мол. в. 82,0. При взаимодействии полученного; газа с бромом (140°, 4 часа) получен $CF_2Br — CFHBr$ с т. кип. 76—77°; n_D^{26} 1,4105. По литературным данным для $CF_2Br — CFHBr$ т. кип. 76,5°; n_D^{14} 1,4145). При температуре бани 185—190° очень медленно начала перегоняться желтоватая жидкость (7,1 *г*). На короткое время температура бани доведена до 225° и при этом отгонка жидкости закончилась. В результате двукратной перегонки при нормальном давлении выделено 5,6 *г* продукта с т. кип. 128°, представляющего собой треххлористый мышьяк, $n_D^{21,5}$ 1,5935; $d_4^{21,5}$ 2,16. Найдено: As 41,4%. $AsCl_3$. Вычислено: As 41,3%. Остаток в колбе — масса коричневого цвета (12 *г*) и небольшое количество возогнавшихся белых криталлов с т. пл. 174°, представляющих собой соля-

---

* Реакция может быть осуществлена и путем помещения $CF_2{=}CFAs(C_6H_4)_2NH$ и жидкого HCl в стеклянную ампулу. Оставшаяся после испарения HCl жидкость подвергалась разгонке, в результате которой был выделен $CF_2 = CFAsCl_2$, выход 25%.

** Мышьяк определялся йодометрически, хлор, после гидролиза по Фольгарду.

*** Сожжением с металлическим натрием.

**** $AR_{AS} = 10{,}15$.

нокислый дифениламин. После обработки основной массы продукта 15%-ной NaOH и последующей перегонки получено 8,7 *г* (выход 79%) дифениламина [т. кип. 138—139° (5 *мм*)], т. пл. 48—49° (из петролейного эфира). Смешанная проба с заведомым образцом дифениламина, плавящимся при 50—51° депрессии не дала.

Расщепление $ClP[N(C_2H_5)_2]_2$ хлористым водородом. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, барботером и отводной трубкой, помещалось 19,6 *г* $ClP[N(C_2H_5)_2]_2$ и 20 *мл* абсолютного ксилола. Отводная трубка соединялась с ампулой, охлажденной до —70°, и далее — со склянкой Тищенко с концентрированной H_2SO_4. Колба погружалась в баню с ледяной водой, и в реакционную смесь при перемешивании пропускался ток сухого хлористого водорода. Выпадал обильный белый осадок, который при дальнейшем пропускании HCl полностью растворялся. Образовалось два слоя. Нижний слой отделялся и подвергался перегонке из колбы Фаворского, в результате которой выделена фракция с т. кип. 80—130° (9,5 *г*); после вторичной перегонки получено 6,6 *г* (выход 47,2%) вещества с т. кип. 74—76°; d_4^{20} 1,57. По литературным данным для PCl_3 т. кип. 76°, d_4^{20} 1,57. Найдено: Cl 76,8%, PCl_3. Вычислено: Cl 77,5%. Верхний слой нагревался на водяной бане и после удаления избытка HCl вся реакционная смесь закристаллизовывалась; вес осадка 23,5 *г*, т. пл. 214° (из спирта — эфира). По литературным данным для $(C_2H_5)_2NH \cdot HCl$ т. пл. 215—217°.

Тетраэтилдиамид этилфосфинистой кислоты *. К эфирному раствору C_2H_5MgBr (из 10,9 *г* C_2H_5Br и 2,4 *г* магния), помещенному в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, прибавлялись 18,1 *г* $ClP[N(C_2H_5)_2]_2$ с такой скоростью, чтобы эфир слегка кипел. Наблюдалось выпадение белого осадка. После перемешивания реакционной массы в течение 2 час. осадок отфильтровывался (11,5 *г*), эфир отгонялся, а остаток перегонялся в вакууме в токе N_2, в результате чего выделено вещество с т. кип. 78—79° (4 *мм*) 8,85 *г*. Вещество растворялось в эфире и промывалось водой. Эфирный слой сушился над прокаленным $MgSO_4$ и эфир отгонялся. При перегонке остатка получено бесцветное с очень неприятным запахом вещество (8,45 *г*); выход 48,6%; т. кип. 72—73° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4680; d_4^{20} 0,885. Найдено: P 14,86; 14,90%; *MR* 64,97. $C_{10}H_{25}N_2P$. Вычислено: P 15,2%; *MR* 64,48.

Этилдихлорфосфин. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, барботером и обратным холодильником, помещалось 25 *г* $C_2H_5P \cdot [N(C_2H_5)_2]_2$ в 25 *мл* эфира, и через этот раствор пропускался в течение 5 час. ток сухого HCl с такой скоростью, чтобы эфир слегка кипел. Наблюдалось выпадение осадка, который затем растворялся. Реакционная смесь разбавлялась эфиром, выпавший $(C_2H_5)_2NH \cdot HCl$ отфильтровывался (26 *г*), эфир отгонялся, остаток перегонялся из колбы Фаворского в токе азота, в результате чего выделено 8,6 *г* вещества (выход 42,8%) с т. кип. 110—115°; d_4^{20} 1,221. По литературным данным для $C_2H_5PCl_2$ т. кип. 114—117°; *d* 1,2952.

Тетраэтилдиамид перфторвинилфосфинистой кислоты. Эфирный раствор $CF_2=CFMgJ$ (полученный из 47 *г* $CF_2=CFJ$ и 6 *г* магния) помещался в четырехгорлую колбу, снабженную термометром, мешалкой, капельной воронкой и отводной трубкой, соединенной со склянкой Тищенко с H_2SO_4, и охлаждался до —30°; воздух из реакционной колбы вытеснялся азотом, и к реакционной смеси при сильном перемешивании добавлялся эфирный раствор 39 *г* $ClP[N(C_2H_5)_2]_2$; при добавлении первых порций $ClP[N(C_2H_5)_2]_2$ наблюдалось повышение температуры реакционной массы до 5—7°, затем оно становилось менее заметным. После прибавления всего

* Работы проводились совместно с Е. П. Щербина и Л. Ф. Разговоровым.

$ClP[N(C_2H_5)_2]_2$ реакционная масса перемешивалась при температуре —30° в течение 2 час., а затем доводилась до комнатной температуры. На стенках колбы оседал черный смолистый осадок. Эфирный слой декантировался, эфир отгонялся, остаток перегонялся в вакууме в токе азота, в результате чего были выделены: фракция с т. кип. 44—50° (24 *мм*); 2,45 *г*; фракция с т. кип. 75—77° (5 *мм*); 32,5 *г*. После повторной перегонки второй фракции выделено бесцветное, неприятно пахнущее вещество (31,5 *г*, выход 53,6 %) с т. кип. 89—90° (11 *мм*); n_D^{20} 1,4470; d_4^{20} 1,054. Найдено: P 12,27; F 22,9; N 10,68%; *MR* 64,89. $C_{10}H_{20}N_2PF_3$. Вычислено P 12,1; F 22,12; N 10,94%; *MR* 64,01.

Диэтиламид ди-(трифторвинил) фосфинистой кислоты. Реакция между $CF_2=CFMgJ$ (из 45 *г* $CF_2=CFJ$ и $Cl_2PN(C_2H_5)_2$ (16,5 *г*) проводилась аналогично предыдущей. После отгонки эфира, при фракционировании остатка в токе азота получена фракция с т. кип. 49—53° (18 *мм*) 10,2 *г**. После повторной перегонки этой фракции получено бесцветное, неприятно пахнущее вещество 9,4 *г*; выход 37,5%, с т. кип. 60° (25 *мм*); n_D^{25} 1,4098; d_4^{25} 1,291. Найдено: P 11,23; F 43,76%; *MR* 50,86. $C_8H_{10}PNF_6$. Вычислено: P 11,69; F 43,00%; *MR* 51,35.

Перфторвинилдихлорфосфин. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, барботером и отводной трубкой, соединенной со склянкой Тищенко с концентрированной H_2SO_4, помещались 19,9 *г* $CF_2=CFP[N(C_2H_5)_2]_2$ в 50 *мл* абсолютного эфира. Колба погружалась в баню с ледяной водой, и при энергичном перемешивании через реакционную смесь пропускался ток сухого HCl до получения теоретического привеса (11,35 *г*). Выпавший осадок солянокислого диэтиламина (16,7 *г*) отфильтровывался в токе азота. После отгонки эфира на колонке остаток перегонялся в токе азота из колбы Фаворского. Выделено: фракция с т. кип. 83—85°, 9,4 *г* и фракция с т. кип. 85—105°, 0,7 *г*, остаток 1,5 *г*. После повторной перегонки фракции I выделено 9,42 *г* (выход 66%) бесцветного резко пахнущего вещества, дымящего на воздухе, с т. кип. 81,5—82°; n_D^{19} 1,4412; d_4^{19} 1,574. Найдено гидролизуемого Cl 38,80; F 31,5; P 16,90%; мол. в. 186,7; *MR* 30,71. $C_2F_3PCl_2$. Вычислено: гидролизуемого Cl 38,80; F 31,18; P 16,92%; мол. в. 183,0; *MR* 30,02.

Ди-(трифторвинил) хлорфосфин. Аналогичным образом из 12 *г* диэтиламида ди-(трифторвинил) фосфинистой кислоты в 60 *мл* абсолютного эфира получен ди-(трифторвинил) хлорфосфин 6,2 *г* (выход 60%) — бесцветное вещество с резким запахом, дымящее на воздухе, т. кип. 94—95°; n_D^{23} 1,4095; d_4^{23} 1,550. Найдено: P 13,63; F 49,47; Cl 15,42%; *MR* 36,29; мол. в. 215,2. C_4F_6PCl. Вычислено: P 13,55; F 49,98; Cl 15,51%; мол. в. 228,5; *MR* 34,98.

Перфторвинилдифторфосфин. В двухгорлую колбу емкостью 25 *мл*, снабженную капелькой воронкой и дефлегматором, охлаждаемым ледяной водой, помещались 27,5 *г* свежепрокаленной SbF_3, дефлегматор присоединялся к двум ампулам, охлажденным до —78°, в первую из которых помещено немного SbF_3; далее следовала склянка Тищенко с концентрированной H_2SO_4; система продувалась сухим азотом, очищенным от кислорода, и в колбу через капельную воронку вносилось 8,0 *г* перфторвинилдихлорфосфина. Колба подогревалась на водяной бане до 50—60°; отгоняющийся продукт собирался в ампулу, содержащую SbF_3. Дистиллат нагревался до 0°, выдерживался при этой температуре в течение получаса и затем перегонялся во вторую ампулу (4,2 *г*, выход 64%). Вещество представляет собой бесцветную жидкость, вспыхивающую на воздухе, т. кип. 2—3°. Найдено: F 63,69; P 20,80%. C_2F_5P. Вычислено: F 65,33; P 20,66%.

---

* До конца перегонять вещество нельзя, так как остаток разлагается со взрывом.

Ди-(трифторвинил)фторфосфин. В реакционную колбу емкостью 25 *мл*, снабженную капельной воронкой и дефлегматором, помещались 4,5 *г* сухой SbF_3. К дефлегматору присоединялся холодильник, приемник и далее охлажденная до —78° ампула, за которой следовала склянка Тищенко с концентрированной H_2SO_4. Система продувалась сухим азотом, свободным от кислорода, рубашка дефлегматора заполнялась ледяной водой. Через капельную воронку в колбу вносилось 3,2 *г* $(CF_2{=}CF)_2PCl$ и реакционная смесь кипятилась на водяной бане в течение получаса. Затем вода из рубашки дефлегматора удалялась и реакционная смесь подвергалась перегонке, в результате которой получено бесцветное вещество (выход 50%) с т. кип. 63—65°, вспыхивающее на воздухе. Найдено: P 14,38; F 62,67%. C_4F_7P. Вычислено: P 14,62; F 62,9%.

ВЫВОДЫ

1. В результате взаимодействия перфторвинилмагниййодида с PCl_3, $AsCl_3$ и $SbCl_3$ получены соответствующие три-(трифторвинил)фосфин, три-(трифторвинил)арсин и три-(трифторвинил)стибин.

2. Амиды типа $ClP(NR_2)_2$ гладко реагируют с $R'MgX$ (где R'-алкил или φ-алкенил) с образованием замещенных амидов алкил-или φ-алкенилфосфинистой кислоты.

3. Расщепление амидов типа $R'P(NR_2)_2$ сухим хлористым водородом ведет к образованию первичных и вторичных хлорфосфинов; таким способом получены $C_2H_5PCl_2$, $CF_2{=}CFPCl_2$, $(CF_2{=}CF)_2PCl$. Обменом хлора на фтор в двух последних получены $CF_2{=}CFPF_2$ и $(CF_2{=}CF)_2PF$.

4. Взаимодействием перфторвинилмагниййодида с 10-хлор-5,10-дигидрофенарсазином получен 10-перфторвинил-5,10-дигидрофенарсазин, последний под действием жидкого хлористого водорода с количественным выходом превращен в перфторвинилдихлорарсин.

Поступило
4.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Bennett, G. Brandt, H. Emeleus, R. Haszeldine, Nature, **166**, 225 (1950); F. Bennett, H. Emeleus, R. Haszeldine, J. Chem. Soc. **1953**, 1565; H. Emeleus, там же **1954**, 2979; R. Haszeldine, Angew. Chem. **66**, 693 (1954); G. Brandt, H. Emeleus, R. Haszeldine, E. Walaschewski, J. Chem. Soc. 1953, 1552; E. Walaschewski, Ber. **86**, 272 (1953); H. Emeleus, J. Smith, J. Chem. Soc. **1959**, 375.
2. И. Л. Кнунянц, Р. Н. Стерлин, Р. Д. Яценко, Л. Н. Пинкина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 1345. Хим. наука и пром-сть № 4, 540 (1958).
3. Р. Н. Стерлин, Р. Д. Яценко, Л. Н. Пинкина и И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 1492.
4. O. Seide, J. Gorski, Ber. **62**, 2186 (1929).
5. F. Govaert, Compt. rend. **200**, 1603 (1935).
6. Michaelis, Ber. 48, 316 (1915); А. И. Разумов и др., Ж. общ. химии **27**, **2389** (1957); **28**, 194 (1958).
7. G. Brandt, H. Emeleus, R. Haszeldine, J. Chem. Soc., **1952**, 2552.
8. J. Harmon, Амер. пат. 2404374; Chem. Abstrs. **40**, 7234 (1947).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 11

В. Ф. МИРОНОВ и Н. А. ПОГОНКИНА

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ω-ТРИАЛКИЛСИЛИЛЗАМЕЩЕННЫХ СПИРТОВ И МЕРКАПТАНОВ С ФЕНИЛИЗОЦИАНАТОМ

Девис и Фарнум [1] разработали метод оценки относительной реакционой способности алифатических спиртов. Этот метод заключается в осуществлении реакции смеси двух сравниваемых спиртов (взятых по одному эквиваленту) с фенилизоцианатом, также взятым в количестве одного эквивалента. По молярным долям образовавшихся двух фенилуретанов рассчитывается отношение констант скоростей реакций сравниваемых спиртов с фенилизоцианатом. Спайер, Дауберт и Мак-Грегор [2] использовали этот метод для оценки относительной реакционной способности триметилсилилметанола, который в реакциях с фенилизоцианатом оказался в шесть раз более реакционнно-способным, чем его углеродный аналог — неопентиловый спирт, и в три раза активнее, чем метиловый спирт:

$$(CH_3)_3SiCH_2OH + CH_3OH + C_6H_5NCO \longrightarrow x \cdot (CH_3)_3SiCH_2OC(=O)NHC_6H_5 +$$
$$+ (1 - x) \cdot CH_3OC(=O)NHC_6H_5 + (1 - x)(CH_3)_3SiCH_2OH + x\,CH_3OH.$$

В настоящей работе мы решили подобным же образом оценить реакционную способность кремнеорганических спиртов и меркаптанов следующих гомологических рядов: $(CH_3)_3Si(CH_2)_nOH$ и $(C_2H_5)_2CH_3Si \cdot (CH_2)_nSH$, где $n=1$, 2 и 3. Для этой цели к смеси эквивалентных количеств исследуемого кремнеорганического спирта и метанола добавлялся один эквивалент фенилизоцианата. От образовавшейся смеси отгонялся растворитель и не вошедшие в реакцию спирты. Анализ содержания кремния в процентах в полученной смеси уретанов позволил нам рассчитать молярную долю вошедшего в реакцию кремнеорганического спирта по следующей формуле:

$$X = \frac{M^{C} \cdot p}{M^{Si} \cdot P + p \cdot M^{C} - pM^{Si}},$$

где M^{C} — молекулярный вес органического уретана; M^{Si} — молекулярный вес кремнеорганического уретана; P — содержание кремния в кремнеорганическом уретане, в %; p — содержание кремния, найденное в смеси двух уретанов, в %; X — молярная доля кремнеорганического уретана в смеси уретанов.

Отношение констант скоростей реакций двух сравниваемых спиртов далее рассчитывалось по формуле:

$$\frac{K^{Si}}{K^{C}} = \frac{\lg(1 - x)}{\lg x},$$

где K^{Si} и K^{C} — константы скоростей реакции кремнеорганических спиртов и метанола. Полученные для трех кремнеорганических спиртов результаты сведены в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что триметилсилилметанол в 2,5 раза более реакционноспособен, чем метиловый спирт (что близко к определению Спайера [2] — в 2,9 раза), и примерно в два раза активнее своих ближайших гомологов: β-триметилсилилэтанола и γ-триметилсилилпропанола.

Таблица 1

Кремнеорганический спирт	Si, %	K^{Si}/K^{C}
$(CH_3)_3SiCH_2OH$	9,25	2,5
$(CH_3)_3SiCH_2CH_2OH$	7,60	1,14
$(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2OH$	7,20	1,13

Таблица 2

Кремнеорганический меркаптан	Si, %	K^{Si}/K^{C}
$(C_2H_5)_2CH_3SiCH_2SH$	4,50	0,46
$(C_2H_5)_2CH_3SiCH_2CH_2SH$	7,90	4,57
$(C_2H_5)_2CH_3SiCH_2CH_2CH_2SH$	7,50	4,85

Как известно [3], меркаптаны так же реагируют с фенилизоцианатом в присутствии следов триэтиламина

$$C_6H_5NCO + RSH \xrightarrow{(C_2H_5)_3N} C_6H_5NHCOSR.$$

В связи с этим мы решили оценить относительную реакционную способность кремнеорганических меркаптанов гомологического ряда $(C_2H_5)_2CH_3Si(CH_2)_nSH$ по отношению к бутилмеркаптану, используя ту же технику и расчеты, что и в случае кремнеорганических спиртов. Полученные результаты сведены в табл. 2.

Диэтилметилсилилметилмеркаптан оказался примерно в два раза менее реакционноспособным, чем бутилмеркаптан, и примерно в 10 раз менее реакционноспособным, чем его ближайшие гомологи с β- и γ-положением тиольной группы. Таким образом, как для ω-триалкилсилилспиртов, так и для ω-триалкилсилилмеркаптанов изменение реакционной способности по мере удаления функциональной группы от кремния резко изменяется при перемещении ее из α- в β-положение и почти не изменяется при дальнейшем перемещении в γ-положение. Ожидаемые нами аномалии в реакционной способности для соединений с β-положением тиольной и гидроксильной групп не были обнаружены.

Полученные в настоящей работе результаты можно объяснить быстро затухающим положительным индуктивным эффектом электронодонорной триалкилсилильной группы, который, естественно, проявляется сильнее всего в соединениях с α-положением функциональных групп. Впрочем, не исключено наличие сопряжения между связью Si—C и неподеленной парой электронов кислорода и серы в соединениях $R_3Si—CH_2\ddot{O}H$ и $R_3Si—CH_2\ddot{S}H$, что и сказывается в резком отличии реакционноспособности этих соединений от своих ближайших гомологов с более далеким положением функциональных групп.

Анализ спектров комбинационного рассеяния исследуемых кремнеорганических спиртов и меркаптанов также позволяет отметить исключительность соединений с α-положением функциональной группы. Частоты полносимметричного валентного колебания ν_{Si-C} у α-кремнеспирта (592 $см^{-1}$) и α-кремнемеркаптана (556 $см^{-1}$) понижены по сравнению с частотами соединений с β- и γ-положениями функциональной группы относительно атома Si (для спиртов 612 и 607 $см^{-1}$, для меркаптанов 579 и 578 $см^{-1}$ соответственно). В спектрах КР кремнеспиртов мы не наблюдали полос, соответствующих колебаниям OH вследствие их малой интенсивности. Поэтому мы обратились к ИК-спектрам, где

нашли широкую полосу в области 3300—3500 *см*$^{-1}$, относящуюся к колебаниям гидроксилов, связанных водородной связью.

Синтез исходных кремнемеркаптанов был осуществлен по разработанному нами ранее пути [4]. γ-Триметилсилилпропанол был получен по новому пути:

$$CH_2 = CHCH_2O_2CCH_3 \xrightarrow{CH_3Cl_2SiH} CH_3Cl_2SiCH_2CH_2CH_2O_2CCH_3 \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{CH_3MgCl} (CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2OH.$$

Высокий выход и чистота полученного продукта позволяют считать этот метод лучше ранее описанных в литературе [5]. Попытка получить γ-диэтилметилсилилпропанол реакцией присоединения $(C_2H_5)_2CH_3SiH$ к аллиловому спирту в присутствии платинохлористоводородной кислоты привела лишь к образованию аллилокситриметилсилана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

γ-Триметилсилилпропанол $(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2OH$. К CH_3MgCl, полученному из 100 *г* магния в 1,5 *л* абсолютного эфира, добавлено 180 *г* $CH_3Cl_2SiCH_2CH_2CH_2OCOCH_3$ [6]. Содержимое колбы далее кипятится 5 час. и разлагается 5%-ной соляной кислотой. Эфирный слой отделяется от водного; последний экстрагируется свежим эфиром и объединенные эфирные растворы сушатся Na_2SO_4. После отгонки эфира вакуумной перегонкой остатка выделено 87 *г* γ-триметилсилилпропанола с т. кип. 73,5° (15 *мм*); n_D^{20} 1,4270; выход 79%. Литературные данные [5]: т. кип. 83° (27 *мм*); n_D^{20} 1,4290.

Спектр КРС*

Δν, *см*$^{-1}$: 147(2р); 205(5 оч.ш); 251(1); 325(2); 582(2); 609(10); 694(4ш); 752(0); 1018(2); 1138(1 оч.ш); 1189 (2 оч.ш); 1249 (1ш); 1298 (1ш); 1409(4ш); 1452(1ш); 2895 (10 оч.ш); 2951(10ш).

β-Триметилсилилэтанол $(CH_3)_3SiCH_2CH_2OH$ синтезировался путем [6] взаимодействия CH_3MgCl и $CH_3Cl_2SiCH_2CH_2OCOCH_3$ в условиях предыдущего опыта.

Спектр КРС

Δν, *см*$^{-1}$: 149(2); 207(5ш); 240(3ш); 305(0); 385(2ш); 580(6р); 612(10р); 663(0); 694(5ш); 761(0); 837(1,5); 939(1ш); 1001(22); 1041(1ш); 1130(1 оч.ш); 1186(2ш); 1252 (1ш); 1296(1ш); 1413(4ш); 1474(0ш); 2893(10); 2952(10).

β-(β-Триметилсилилэтокси) пропионитрил $(CH_3)SiCH_2CH_2OCH_2CH_2CN$. К 11.8 *г* (0,1 *М*) β-триметилсилилэтанола добавлено две капли сиропа метилата натрия в метаноле, а затем 8 *г* (0,15 *М*) акрилонитрила. Содержимое колбочки разогревается. Через сутки смесь промыта подкисленной водой, высушена и разогнана. Получено 14 *г* β-(β-триметилсилилэтокси) пропионитрила с т. кип. 130—133° (15 *мм*), n_D^{20} 0,8861; d_4^{20} 1,4350; выход 81,7%.

Найдено: С 56,38, 56,40; Н 9,95; 10,12; Si 16,10, 16,10% *MR* 50,44. $C_8H_{17}SiON$. Вычислено: С 56,08; Н 10,00; Si 16,39%; *MR* 50,45.

α-Триметилсилилметанол $(CH_3)_3SiCH_2OH$ получался по ранее описанной методике [2].

Спектр КРС

Δν, *см*$^{-1}$: 145(2); 201(5 оч.ш); 215(1ш); 240(5ш); 592(10); 670(2ш); 698(4ш); 845(1ш); 860(1ш); 1008(1ш); 1138(0); 1201(о.ш); 1249(1ш); 1322(0); 1415(3ш); 2894 (10); 2955(10).

β-(Метилдиэтилсилил)этилтиоацетат $CH_3(C_2H_5)_2SiCH_2CH_2S\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$. К 28,7 *г* (0,22 *М*) $CH_3(C_2H_5)_2SiCH{=}CH_2$ добавлено 21 *мл* (0,3 *М*) тиоуксус-

* Спектры КР получены на приборе ИСП-51 со средней камерой. Интенсивности приведены в 10-балльной визуальной шкале.

ной кислоты. Далее смесь кипятилась 6 час. Вакуумной перегонкой выделено 25,2 *г* β-(метилдиэтилсилил) этилтиоацетата с т. кип. 122° (19 *мм*); n_D^{20} 1,4752; d_4^{20} 0,9345; найдено *MR* 61,60; вычислено *MR* 61,75; выход 55,1%.

γ-(Метилдиэтилсилил)пропилтиоацетат $CH_3(C_2H_5)_2Si-CH_2CH_2CH_2SC(=O)CH_3$

получен аналогичным образом из $CH_3(C_2H_5)_2SiCH_2CH=CH_2$ и тиоуксусной кислоты; т. кип. 143° (26 *мм*); n_D^{20} 1,4749; d_4^{20} 0,9277; найдено *MR* 66,26; вычислено *MR* 66,38; выход 63%.

γ-Тиолпропилдиэтилметилсилан $HSCH_2CH_2CH_2Si(C_2H_5)_2CH_3$. К раствору 7,4 *г* NaOH в 37 *мл* H_2O и 15 *мл* этанола добавляется 39,6 *г* (0,18 *М*) $(C_2H_5)_2CH_3SiCH_2CH_2CH_2SCOCH_3$. Смесь кипятится при энергичном размешивании в атмосфере азота в течение 17 час. Далее органический слой отделяется, сушится Na_2SO_4 и разгоняется. Получено 23,7 *г* γ-тиолпропилдиэтилметилсилана с т. кип. 100° (18 *мм*); n_D^{20} 1,4684; d_4^{20} 0,8718; найдено *MR* 56,27; вычислено *MR* 56,35; выход 74%.

Спектр КРС

Δν, *см*$^{-1}$: 149(3р); 248(2 оч.ш); 313(0ш); 473(0); 516(1); 559(1); 578(10); 659(5ш); 697(0); 754(3ш); 778(0); 809(1ш); 860(0ш); 916(1ш); 975(3ш); 1016(4ш); 1114(2ш); 1174(1ш); 1233(3); 1256(2ш); 1300(1); 1379(1); 1415(6); 1462(6); 2576(3); 2880(10); 2901(10); 2930(1); 2963(10).

β-Тиолэтилдиэтилметилсилан $HSCH_2CH_2Si(C_2H_5)_2CH_3$ получен аналогичным образом из $(C_2H_5)_2CH_3SiCH_2CH_2SC(=O)CH_3$. Выделено 14,2 *г* β-тиолэтилметилдиэтилсилана с т. кип. 82° (15 *мм*); n_D^{20} 1,4690; d_4^{20} 0,8751; найдено *MR* 51,78; вычислено *MR* 51,57; выход 72,0%.

Спектр КРС

Δν, *см*$^{-1}$: 148(3р); 230(1 оч.ш); 251(3 оч.ш); 305(1ш); 373(0ш); 557(3ш); 579(10); 654(1ш); 690(4 оч.ш); 717(3 оч.ш); 757(3); 815(3ш); 875(10); 930(0); 977(3); 1016(5 оч.ш); 1122(2ш); 1177(3ш); 1237(3ш); 1280(4ш); 1381(1); 1415(6); 1463(6); 2575(4); 2884(10а); 2933(1); 2959(9р).

α-Тиолметилдиэтилметилсилан $HSCH_2Si(C_2H_5)_2CH_3$ получен по ранее описанной методике [7].

Спектр КРС

Δν, *см*$^{-1}$: 148(2р); 215(о.ш); 261(1ш); 303(1ш); 556(10); 568(5); 627(0); 680(0); 739(4ш); 761(3ш); 802(2ш); 815(1ш); 907(2ш); 977(4); 1018(4ш); 1050(1ш); 1118(3ш); 1147(1ш); 1191(0); 1260(4 ш.дв); 1302(3ш); 1383(1); 1415(4); 1464(6); 2577(3); 2636(3); 2885(10); 2953(10).

Взаимодействие фенилизоцианата со смесями метилового спирта с $(CH_3)_3Si(CH_2)_nOH$, где $n = 1,2$ и 3. К навескам, равным 0,05 *М*, каждого кремнеорганического спирта добавляется по 0,05 *М* абсолютного метилового спирта и по 2 *мл* сухого бензола. К полученным трем смесям приливается по 0,05 *М* фенилизоцианата, растворенного в бензоле. После стояния в течение двух суток от смесей отгонялись не вошедшие в реакцию спирты и растворитель при вакууме ~2 *мм*. Затем остаток подогревался на водяной бане до 70—80° и вакуумировался в течение 5 час. Остаток (кристаллический в случае α-кремнеспирта и маслоподобный в случае β- и γ-кремнеспиртов) очищался растворением в петролейном эфире с последующим фильтрованием, после чего петролейный эфир отгонялся в вакууме до постоянного веса остатка. Далее остаток анализировался на кремний по методу [8]. Для каждого спирта было проведено по шесть сожжений и взята средняя величина.

Взаимодействие фенилизоцианата со смесями бутилмеркаптана с $(CH_3)(C_2H_5)_2Si(CH_2)_nSH$, где $n=1,2$ и 3. Аналогичным образом так же как и для кремнеорганических спиртов были составлены смеси бутилмеркаптана, кремнемеркаптана и фенилизоцианата, к которым было добавлено по капле триэтиламина. После стояния в течение 10 суток при комнатной температуре и отгонки растворителя совместно с невошедшими в реакцию меркаптанами было проведено определение в остатках процентного содержания кремния.

Спектры КРС сняты и интерпретированы Л. А. Лейтес, за что мы приносим ей искреннюю благодарность.

ВЫВОДЫ

1. В гомологическом ряду кремнеорганических спиртов типа $(CH_3)_3Si(CH_2)_nOH$ относительная реакционная способность их с фенилизоцианатом находится в следующем соотношении 2,5 : 1 : 1 при $n=1:2:3$.

2. В аналогичном ряду меркаптанов $(C_2H_5)_2CH_3Si(CH_2)_nSH$ реакционная способность их с фенилизоцианатом имеет иной порядок: 1 : 10 : 10.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
29.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. T. L. Davis, J. M. Farnum, J Amer. Chem. Soc. **56**, 883 (1934).
2. J. L. Sprier, B. F. Daubert, R. R. McGregor, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1117 (1948).
3. E Dyer. J. F. Glenn, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 366 (1957).
4. В. Ф. Миронов и Н. А. Погонкина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 85.
5. L. H. Sommer, R. E. Van Strien, F. C. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3056 (1949).
6. J. L. Speier. J. A. Webster, G. H. Barnes, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 974 (1957).
7. В. Ф. Миронов и Н. А. Погонкина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 707.
8. В. А. Климова, М. О. Коршун и Е. Г. Березицкая, Ж. аналит. хим., **11**, 223 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 11

В. Ф. КУЧЕРОВ, Л. К. ЛЫСАНЧУК и В. М. АНДРЕЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СТЕРЕОХИМИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 35. СИНТЕЗ И КОНФИГУРАЦИЯ ИЗОМЕРОВ 7-МЕТОКСИ-1,2,3,4,4a,9,10,10a-ОКТАГИДРОФЕНАНТРЕН-1, 2-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ С ЦИС-СОЧЛЕНЕНИЕМ ЦИКЛОВ

В одном из предыдущих сообщений [1] нами было показано, что каталитическое гидрирование трициклических кислот (I) и (II), изомерных по положению двойной связи, приводит к цис-син-цис-кислоте (III), конфигурация которой была принята на основании установленной ранее [2] общей закономерности цис-присоединения водорода со стороны, противоположной карбоксильным группам

(I) $\xrightarrow{H_2}$ (III) $\xleftarrow{H_2}$ (II)

Для того чтобы однозначно решить вопрос о конфигурации этой кислоты, необходимо было осуществить стереспецифический синтез ее ... возможных геометрических изомеров, обладающих цис-со- ... описанными в пре-

Поправка

На стр. 2002 вторую строку сверху следует читать:
с $(CH_3)(C_2H_5)_2Si(CH_2)_nSH$, где n = 1, 2 и 3. Аналогичным образом так же;
вторую строку в выводах следует читать так:
$(CH_3)_3Si(CH_2)_nOH$ относительная реакционная способность их с фе-

(VII) т. пл. 173°   (X) т. пл. 147°

(V) т. пл. 178° $\xrightarrow{CH_3ONa}$ (IX) $\xrightarrow{CH_2N_2}$ (XI) т. пл. 106°

(IX) $\xrightarrow{CH_3COCl}$ (X)

которых было строго доказано. Оказалось, что в отличие от изученных ранее изомерных непредельных полуэфиров [1] оба предельных полуэфира (IV) и (V) способны при кипячении с метилатом натрия изомеризоваться по карбометоксильным группам, давая при последующем омылении различные изомерные транс-кислоты. Цис-син-цис-полуэфир (IV) в этих условиях с хорошим выходом дает транс-син-цис-кислоту (VI), охарактеризованную в виде ее ангидрида (VII) и диэфира (VIII). Аналогичным образом происходит изомеризация и цис-син-цис-полуэфира (V), приводя к транс-анти-цис-кислоте (IX), для которой также были получены отвечающие ей ангидрид (X) и диэфир (XI)

На основании того, что в цис-син-цис-кислоте (III) одна из карбоксильных групп должна быть аксиальной, а другая — экваториальной, и вместе с тем способными к изомеризации оказались оба ее полуэфира (IV) и (V), можно сделать вывод, что эта кислота должна быть склонна к легкой конверсии цикла. Если это действительно так, то нагревание ее диэфира (XII) с метилатом натрия должно приводить к смеси описанных выше изомерных транс-кислот (VI) и (IX) в результате превращений по карбометоксильной группе как при C_1, так и при C_2

Специальными опытами было показано, что действительно, при действии метилата натрия на цис-син-цис-диэфир (XII) образуется смесь изомерных кислот, из которой после обработки диазометаном были выделены (в соотношении 1 : 3) транс-син-цис- и транс-анти-цис-диэфиры (VIII) и (XI).

Рассмотрение молекулярных моделей показывает, что цис-син-цис-кислота (III) может быть представлена в виде двух возможных конверсионных форм (А) и (Б), каждая из которых достаточно вероятна.

Как видно из этих моделей, изомеризация формы (А) по карбоксильной группе при C_2 будет приводить к транс-син-цис-кислоте (VI), тогда как превращение формы (Б) по карбоксилу при C_1 даст изомерную транс-анти-цис-кислоту (IX). В случае цис-син-цис-диэфира (XII), благодаря наличию конверсионного превращения, становятся возможными оба направления изомеризации, что и приводит к смеси обеих транс-кислот.

Все описанные выше превращения, позволившие получить два новых изомера 7-метокси-1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидрофенантрен-1,2-дикарбоновой кислоты, не доказывают, однако окончательно цис-син-цис-конфигурацию исходной кислоты (III). Ее конфигурация, а, следовательно, и конфигурация всех остальных изомеров, может считаться однозначно установленной только в том случае, если удалось бы осуществить стереоспецифический синтез четвертого возможного изомера, обладающего цис-анти-цис-конфигурацией. Как было показано нами ранее [4—6], такая конфигурация в случае изомеров, обладающих цис-сочленением циклов, является наиболее устойчивой и в нее способны превращаться все остальные изомеры этого типа при их термической изомеризации. Этот метод синтеза геометрического изомера с определенной конфигурацией является достаточно стереоспецифичным и был использован нами для получения нужной цис-анти-цис-кислоты.

Оказалось, что все полученные ранее изомерные ангидриды (VII), (X) и (XIII) при термической изомеризации с хорошими выходами превращаются в новый ангидрид (XIV), который в соответствии с таким методом его образования должен иметь цис-анти-цис-конфигурацию. Подобное превращение более гладко осуществляется при кипячении изомерных ангидридов или соответствующих кислот в растворе уксусного ангидрида. Из цис-анти-цис-ангидрида (XIV) при омылении 5%-ным раствором едкого натра была получена отвечающая ему цис-анти-цис-кислота (XV), эфир которой (XVI) оказался отличным от всех описанных ранее.

Для того чтобы подтвердить наличие цис-сочленения циклов во вновь полученном ангидриде (XIV), и, следовательно, убедиться в том, что при термической изомеризации или при кипячении с уксусным ангидридом не нарушается конфигурация сочленения циклов, из этого ангидрида был получен полуэфир (XVII), который при обработке метилатом натрия дал описанную выше транс-анти-цис-кислоту (IX). Поскольку эта же транс-анти-цис-кислота получается и при щелочной изомеризации цис-син-цис-полуэфира (V), при которой не может происходить изомеризация системы циклов, следует считать, что ангидрид (XIV) действительно обладает цис-анти-цис-конфигурацией.

Все эти данные достаточно убедительно и однозначно доказывают, что исходная 7-метокси-1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидрофенантрен-1,2-дикар-

боновая кислота (III) имеет цис-син-цис-конфигурацию, а следовательно, являются правильными и конфигурации всех остальных полученных из нее изомеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тран-син-цис-кислота (VI), ее ангидрид (VII) и диэфир (VIII). Смесь 0,4 *г* цис-син-цис-полуэфира (IV) и 50 *мл* 10%-ного раствора метилата натрия кипятили 15 час. Метанол отогнали в вакууме, остаток растворили в 75 *мл* воды, профильтровали и для омыления упарили в фарфоровой чашке на водяной бане. Осадок солей отфильтровали, промыли метанолом, растворили в 15 *мл* воды и вылили в 30 *мл* разбавленной соляной кислоты. Выпавший осадок отфильтровали, промыли водой и высушили. Получено 0,34 *г* транс-син-цис-кислоты (VI) с т. пл. 210—213°, которая после кристаллизации из ацетона плавится при 214—216°. Найдено: С 67,27; Н 6,58%. $C_{17}H_{20}O_5$. Вычислено: С 67,09; Н 6,62%.

Для получения ангидрида (VII) 0,20 *г* транс-син-цис-кислоты (VI) кипятили с 30 *мл* хлористого ацетила в течение 3 час. Раствор упарили в вакууме досуха и кристаллический остаток промыли на фильтре эфиром. Получено 0,17 *г* транс-син-цис-ангидрида (VII) с т. пл. 171—172°, который после растворения в холодном ацетоне и прибавления трехкратного объема эфира получен в виде бесцветных кристаллов с постоянной т. пл. 172—173°. Найдено: С 71,51, 71,42; Н 6,16, 6.07%. $C_{17}H_{18}O_4$. Вычислено: С 71,31; Н 6,34%. При омылении этого ангидрида 5%-ным раствором едкого натра количественно получается исходная транс-син-цис-кислота (VI) с т. пл. 214—216°, идентичная описанной выше.

Для получения транс-син-цис-диэфира (VIII) суспензию 0,10 *г* (VI) в 3 *мл* метанола обработали эфирным раствором диазометана и получили 0,11 *г* транс-син-цис-диэфира (VIII) с т. пл. 129—132°. Кристаллизация из метанола дает чистый диэфир с т. пл. 133—134°. Найдено: С 68,54; Н 7,16%. $C_{19}H_{24}O_5$. Вычислено: С 68,65; Н 7,28%.

Транс-анти-цис-кислота (IX), ее ангидрид (X) и диэфир (XI). Смесь 0,5 *г* цис-син-цис-полуэфира (V) и 50 *мл* 10%-ного раствора метилата натрия кипятили 15 час. Метиловый спирт отогнали в вакууме, остаток растворили в 60 *мл* воды, профильтровали и кипятили в течение 3 часов. После охлаждения раствор профильтровали, подкислили разбавленной соляной кислотой, выпавший осадок отфильтровали, промыли водой и получили 0,43 *г* транс-анти-цис-кислоты (IX), которая содержит одну молекулу воды и плавится при 118—128°. Для анализа кристаллогидрат высушили при комнатной температуре в вакууме. Найдено: С 63,75, 63,64; Н 6,64, 6,80%. $C_{17}H_{20}O_5 \cdot H_2O$. Вычислено: С 63,34; Н 6,89%.

При кристаллизации из бензола транс-анти-цис-кислота образует молекулярное соединение, содержащее одну молекулу бензола и плавящееся при 120—125°. Найдено: С 71,99, 71,92; Н 6,95, 7,02%. $C_{17}H_{20}O_5 \cdot C_6H_6$. Вычислено: С 72,25; Н 6,86%.

Для получения транс-анти-цис-ангидрида (X) смесь 0,4 *г* кристаллогидрата кислоты (IX) и 20 *мл* хлористого ацетила кипятили 5 час. Оставшееся после отгонки растворителей в вакууме масло обработали смесью эфира с петролейным эфиром и выпавшие кристаллы промыли на фильтре эфиром. При растворении в холодном бензоле и последующем прибавлении эфира выделяется 0,25 *г* чистого транс-анти-цис-ангидрида (X), с т. пл. 145—146°. Найдено: С 71,57, 71,37; Н 6,31, 6,23%. $C_{17}H_{18}O_4$. Вычислено С 71,31; Н 6,34%.

При омылении транс-анти-цис-ангидрида (X) 2%-ным раствором едкого натра образуется исходный кристаллогидрат транс-анти-цис-кислоты (IX).

Действием эфирного раствора диазометана на 0,2 *г* кристаллогидрата транс-анти-цис-кислоты (IX) с количественным выходом получен транс-анти-цис-диэфир (XI), который после двукратной кристаллизации из эфира имеет постоянную т. пл. 105—106°. Найдено: С 68,38, 68,24; Н 7,27, 7,31%. $C_{19}H_{24}O_5$. Вычислено: С 68,65; Н 7,28.

Изомеризация цис-син-цис-диэфира (XII) метилатом натрия. Смесь 0,56 *г* цис-син-цис-диэфира (XII) и 25 *мл* 10%-ного раствора метилата натрия кипятили 20 час., затем метиловый спирт отогнали в вакууме досуха, остаток растворили в 40 *мл* воды, профильтровали и для омыления упарили на водяной бане. Осадок солей отфильтровали, промыли метанолом, растворили в 30 *мл* воды и подкислили разбавленной соляной кислотой. Выделившееся масло постепенно закристаллизовалось и было получено 0,38 *г* вещества, плавящегося в широком интервале (118—125°). Смесь кислот обработали эфирным раствором диазометана и оставшееся после отгонки растворителей масло обработали петролейным эфиром, причем получено 0,24 *г* кристаллического продукта с т. пл. 90—100°. При медленной кристаллизации из эфира и последующем механическом разделении выпавших кристаллов было выделено 50 *мг* транс-син-цис-диэфира (VIII) с т. пл. 130—132° и 150 *мг* транс-анти-цис-диэфира (IX) с т. пл. 105—106°, не дающих депрессии с описанными выше образцами.

Термическая изомеризация ангидридов (VII), (X) и (XIII). 0,20 *г* транс-син-цис-ангидрида (VII) нагревали в токе азота при 200—210° в течение 4 час. и закристаллизовавшийся расплав промыли на фильтре эфиром, причем получено 0,16 *г* вещества с т. пл. 196—200°. После двукратной кристаллизации из ацетона чистый цис-анти-цис-ангидрид (XIV) плавится при 205—206°. Найдено: С 71,10, 71,30; Н 6,39, 6,27%. $C_{17}H_{18}O_4$. Вычислено: С 71,31; Н 6,34%.

Смесь 50 *мг* транс-син-цис-ангидрида (VII) и 2 *мл* уксусного ангидрида кипятили 3 часа, упарили в вакууме до начала кристаллизации, кристаллы промыли на фильтре эфиром. Получено 30 *мг* вещества с т. пл. 199—203°, кристаллизация которого из ацетона дает чистый цис-анти-цис-ангидрид (XIV) с т. пл. 203—205°, идентичный полученному выше.

Смесь 0,30 *г* транс-син-цис-кислоты (VI) и 20 *мл* уксусного ангидрида кипятили 5 час., теплый раствор профильтровали и упарили в вакууме до начала кристаллизации. Получено 0,21 *г* цис-анти-цис-ангидрида (XIV), который после кристаллизации из ацетона имеет т. пл. 205—206° и не дает депрессии с образцом, полученным выше.

Кипячение смеси 50 *мг* транс-анти-цис-кислоты (IX) с 2 *мл* уксусного ангидрида в течение 5 час. и последующая кристаллизация полученного вещества из ацетона дает 27 *мг* цис-анти-цис-ангидрида (XIV) с т. пл. 205—206°.

Кипячение смеси 70 *мг* цис-син-цис-кислоты (III) с 3 *мл* уксусного ангидрида в течение 5 час. с количественным выходом приводит к цис-анти-цис-ангидриду (XIV).

Цис-анти-цис-кислота (XV) и ее диэфир (XVI). Смесь 0,16 *г* цис-анти-цис-ангидрида (XIV) и 4 *мл* 5%-ного раствора едкого натра нагрели до растворения, разбавили равным объемом воды, профильтровали и подкислили. Выпавший осадок отфильтровали, промыли водой и получили 0,13 *г* цис-анти-цис-кислоты (XV) с т. пл. 235—237°, которая после высушивания в вакууме при 100° имеет т. пл. 237—238°. Найдено: С 66,88, 66,93, Н 6,52, 6,49%. $C_{17}H_{20}O_5$. Вычислено: С 67,09; Н 6,62%.

Для получения диэфира суспензию 0,11 *г* цис-анти-цис-кислоты (XV) в 10 *мл* метанола обработали эфирным раствором диазометана. Оставшееся после отгонки растворителей масло обработали смесью эфира с петролейным эфиром и получили 0,1 *г* цис-анти-цис-диэфира с т. пл.

83—85°, который после кристаллизации из смеси эфира с петролейным эфиром плавился при 85—87°. Найдено: С 68,78, 68,63; Н 7,29, 7,31%. $C_{19}H_{24}O_5$. Вычислено: С 68,65; Н 7,28%.

Цис-анти-цис-полуэфир (XVII) и изомеризация его метилатом натрия. Смесь 0,50 *г* цис-анти-цис-ангидрида (XIV) и 20 *мл* абсолютного метанола кипятили 4 часа. После отгонки метанола в вакууме остаток промыли на фильтре эфиром. Получено 0,55 *г* цис-анти-цис-полуэфира (XVII) с т. пл. 164—169°, который после двух кристаллизаций из метанола плавится при 171,5—172,5°. Найдено: С 68,11, 68,28; Н 6,99, 6,96%. $C_{18}H_{22}O_5$. Вычислено: С 67,90; Н 6,97%.

Для изомеризации 0,34 *г* полуэфира (XVII) кипятили 18 час. с 15 *мл* 10%-ного раствора метилата натрия. После обработки смеси обычным методом получили 0,30 *г* вещества с растянутой температурой плавления (110—115°). Кристаллизацией из бензола выделили 0,04 *г* исходной цис-анти-цис-кислоты (XV) с т. пл. 235—235,5° и 0,18 *г* вещества, плавящегося при 115—120°, которое после обработки эфирным раствором диазометана дало 0,13 *г* соответствующего диэфира с т. пл. 95—97°. После перекристаллизации из эфира транс-анти-цис-диэфир (XVI) плавится при 102—105° и не дает депрессии с образцом, полученным ранее.

ВЫВОДЫ

1. Осуществлен синтез и доказана конфигурация всех четырех возможных геометрических изомеров 7-метокси-1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидрофенантрен-1,2-дикарбоновой кислоты с цис-сочленением циклов.

2. Установлена возможность конверсионных превращений цис-син-цис-кислоты (III), позволившая объяснить образование двух изомерных транс-кислот (VI) и (IX) при изомеризации цис-син-цис-полуэфиров (IV) и (V) и цис-син-цис-диэфира (XII).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
13.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Кучеров, В. М. Андреев и Л. К. Лысанчук, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, № 10.
2. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 715.
3. В. М. Андреев, Л. К. Лысанчук и В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, № 10.
4. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1955**, 298.
5. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 1091.
6. В. Ф. Кучеров, В. М. Андреев и И. Н. Назаров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 1244.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 11

С. И. ЗАВЬЯЛОВ, В. И. ГУНАР и Л. Ф. КУДРЯВЦЕВА

ХИМИЯ ДИГИДРОРЕЗОРЦИНА

СООБЩЕНИЕ 6. НОВЫЙ ПУТЬ СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНАНТРЕНА НА ОСНОВЕ ДИГИДРОРЕЗОРЦИНА

В предыдущих сообщениях [1, 2] нами были описаны получение и биологическая активность производных 2-аллилдигидрорезорцина. В продолжение этих исследований в настоящей работе предпринята попытка использовать вышеуказанные продукты в синтезе полициклических соединений, родственных стероидам.

В качестве исходного материала нами был взят 2-(β-циклогексилиденэтил)дигидрорезорцин (II), образующийся с выходом ~50% при

конденсации Na-производного дигидрорезорцина с 1-бром-2-циклогексилиденэтаном (I). Расположение двойной связи в молекуле 2-(β-циклогексилиденэтил)дигидрорезорцина было подтверждено озонированием, в результате которого выделены циклогексанон и глутаровая кислота.

Циклизацию самого дикетона в соответствующее производное фенантрена (XX) осуществить не удалось, так как при нагревании его с полифосфорной кислотой происходило замыкание устойчивого кислородсодержащего цикла.

Аналогичная реакция была ранее описана Назаровым, Торговым и Ананченко [3], которые действием фосфорного ангидрида на 2-пренилдигидрорезорцин (XVII) получили 2,2-диметилтетрагидрохроманон-5(XVIII).

(XVII) → (XVIII)

В свете этих данных нам представилось целесообразным исследовать обходные пути перехода от производных 2-аллилдигидрорезорцина к полиядерным карбоциклическим системам с использованием промежуточных соединений, не содержащих β-дикетонной группировки.

При взаимодействии энольного эфира 2-(β-циклогексилиденэтил)дигидрорезорцина (III) с магнийййодметилом и последующем гидролизе продукта гриньяровской реакции был получен бициклический непредельный кетон (V). По всей вероятности, непредельный кетон (V) не содержит семициклической двойной связи, так как при озонировании его не удалось выделить циклогексанон. Все попытки осуществить циклизацию непредельного кетона (V) в трициклический кетон (X) или (XII) не дали положительных результатов. При действии 80%-ной фосфорной кислоты на непредельный кетон (V), в результате гидратации несопряженной двойной связи, образовался кетоспирт (XI), строение которого было подтверждено ультрафиолетовым спектром.

При обработке непредельного кетона (V) полифосфорной кислотой, наряду со смолистыми продуктами, было выделено небольшое количество кетоспирта (XI). Гидролитическое расщепление 2-(β-циклогексилиденэтил)дигидрорезорцина (II) при помощи баритовой воды привело к образованию смеси изомерных кетокислот (VII) и (VIII), отличающихся расположением двойной связи. В результате озонирования кристаллической кетокислоты (VII), содержащей семициклическую двойную связь, был выделен циклогексанон, а при озонировании жидкой кетокислоты (VIII) была получена 4,8-дикетододекандикарбоновая-1,12 кислота (IX). При перегонке в вакууме кристаллическая кетокислота (VII) претерпевала изомеризацию в жидкий изомер (VIII). Под влиянием полифосфорной кислоты непредельная кетокислота (VIII) подвергалась двукратной циклизации с образованием 1-кето-$\Delta^{9,11,13}$-октагидрофенантрена (XV), строение которого было доказано ультрафиолетовым спектром и реакциями дегидрирования. При полной ароматизации посредством палладия на угле кетон (XV) и полученный из него спирт (XIV) дали соответственно фенантренол-1 (XVI) и 1-метилфенантрен (XIII).

Указанное выше превращение непредельной кетокислоты (VIII) в 1-кето-$\Delta^{9,11,13}$-октагидрофенантрен (XV) протекает, очевидно, через несколько стадий, включающих образование диеновой кислоты (XIX) и

диенона (XX), ароматизацию и внутримолекулярное ацилирование.

Этот ряд реакций открывает большие возможности для синтеза разнообразных полициклических соединений, родственных стероидам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение 2-(β-циклогексилиденэтил)дигидрорезорцина (II). К раствору натриевого производного дигидрорезорцина, приготовленного из 81 *г* дигидрорезорцина, 600 *мл* метанола и эквивалентного количества натрия, в течение 30 мин. при перемешивании (—5÷—12°) добавили 137 *г* 1-бром-2-циклогексилиденэтана (I) [4] [т. кип. 67—69° (3 *мм*)]. Температуру реакционной смеси медленно подняли до комнатной и затем еще 2 часа перемешивали при кипении. После отгонки метанола остаток обработали раствором 80 *г* соды в 400 *мл* воды. При подкислении щелочного раствора выделили 83,4 *г* (52%) 2-(β-циклогексилиденэтил)дигидрорезорцина (II), т. пл. 165—166° (из водного метанола). Найдено: С 76,27, 76,26; Н 9,04, 9,03%. $C_{14}H_{20}O_2$. Вычислено: С 76,41; Н 9,16%.

При кипячении с уксусным ангидридом, как было описано ранее [1], из 65 *г* 2-(β-циклогексилиденэтил)дигидрорезорцина (II) получено 39 *г* энолацетата (IV) с т. кип. 134—137° (0,05 *мм*); n_D^{20}1,5190. Найдено: С 72,96, 73,25; Н 8,40, 8,37%. $C_{16}H_{22}O_3$. Вычислено: С 73,25; Н 8,45%.

2,4-Динитрофенилгидразон энолацетата 2-(β-циклогексилиденэтил)-дигидрорезорцина плавится при 160—161° (из смеси метанола и диоксана). Найдено: N 12,84, 12,82%. $C_{22}H_{26}N_4O_6$. Вычислено: N 12,65%.

При действии избытка диазометана в эфире 11 *г* 2-(β-циклогексилиденэтил)дигидрорезорцина дали 10,5 *г* О-метилового эфира (III) с т. кип. 187—190° (3 *мм*); т. пл. 55—56° (из гексана). Найдено: С 76,67, 76,47; Н 9,42, 9,28%. $C_{15}H_{22}O_2$. Вычислено: С 76,88; Н 9,46%.

Озонирование 2-(β-циклогексилиденэтил)дигидрорезорцина. В раствор 3 *г* 2-(β-циклогексилиденэтил)дигидрорезорцина в 60 *мл* хлороформа при охлаждении ледяной водой в течение 1,5 часа пропускали озонированный кислород (6% O_3). Для разложения озонидов раствор кипятили 10 час. при перемешивании с 30 *мл* 5%-ной перекиси водорода. Получено 0,4 *г* циклогексанона (2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 159—160°) и 0,9 *г* глутаровой кислоты с т. пл. 97—98°.

Циклизация 2-(β-циклогексилиденэтил)дигидрорезорцина. Смесь 3,2 *г* 2-(β-циклогексилиденэтил)дигидрорезорцина и полифосфорной кислоты, приготовленной из 5 *г* безводной фосфорной кислоты и 5 *г* пятиокиси фосфора, нагревали на кипящей водяной бане в течение 2,5 час. После разбавления водой и нейтрализации содой продукт реакции эк-

страгировали эфиром. Получено 2,3 *г* 2-спироциклогексилтетрагидрохроманона-5 (VI) с т. кип. 179—181° (2 *мм*); т. пл. 39—40° (из гексана). Найдено: С 76,50, 76,58; Н 9,36, 9,44%. $C_{14}H_{20}O_2$. Вычислено: С 76,41; Н 9,16%.

2,4-Динитрофенилгидразон плавится при 189—190° (из спирта). Найдено: N 14,04, 14,08%. $C_{20}H_{24}O_5N_4$. Вычислено: N 14,00%.

Взаимодействие О-метилового эфира 2-(β-циклогексилиденэтил)дигидрорезорцина с магнийиодметилом. К реактиву Гриньяра, приготовленному из 2,5 *г* магния, 15 *г* йодистого метила и 50 *мл* эфира, при перемешивании и охлаждении льдом добавили 10,5 *г* О-метилового 2-(циклогексилиденэтил)дигидрорезорцина в 50 *мл* эфира. После 3-часового стояния при комнатной температуре реакционную массу обработали льдом и разбавленной (1 : 1) соляной кислотой. Эфирный раствор промыли разбавленной щелочью и упарили в вакууме досуха. При перегонке остатка получили 4,5 *г* непредельного кетона (V) с т. кип. 150—155° (3 *мм*); n_D^{19} 1,5320. Найдено: С 82,19, 82,26; Н 10,11, 10,15%. $C_{15}H_{22}O$. Вычислено: С 82,51; Н 10,16%.

2,4-Динитрофенилгидразон плавится при 137—138° (из спирта); λ_{max} 389 $m\mu$ (спирт). Найдено: N 14,56, 14,61%. $C_{21}H_{26}O_4N_4$. Вычислено N 14,30%.

Попытки циклизации бициклического непредельного кетона (V). Смесь 1,3 *г* бициклического непредельного кетона (V) и 8 *мл* 85%-ной фосфорной кислоты оставили на 24 часа при комнатной температуре. Реакционную массу разбавили водой, нейтрализовали содой и извлекли эфиром. При охлаждении эфирного раствора смесью твердой углекислоты и ацетона выпало 0,6 *г* кетоспирта (XI) с т. пл. 66—67° (из гексана). Найдено: С 76,02, 75,95; Н 10,23, 10,10%. $C_{15}H_{24}O_2$. Вычислено: С 76,22; Н 10,24%.

2,4-Динитрофенилгидразон плавится при 153—154° (из спирта), λ_{max} 390 $m\mu$ (спирт). Найдено: N 13,63, 13,71%. $C_{21}H_{28}O_5N_4$. Вычислено: N 13,46%.

Аналогичные результаты дает проведение реакции при 100° (2—3 часа).

Смесь 4,6 *г* непредельного кетона (V) и полифосфорной кислоты, приготовленной из 8 *г* безводной фосфорной кислоты и 8 *г* фосфорного ангидрида, нагревали на кипящей водяной бане в течение 3 час. После обычной обработки, наряду со значительным количеством смолистых продуктов, выделили ~1 *г* кетоспирта (XI) с т. пл. 64—66°.

Гидролитическое расщепление 2-(β-циклогексилиденэтил)дигидрорезорцина. Смесь 7 *г* 2-(β-циклогексилиденэтил)дигидрорезорцина и 15 *г* гидрата окиси бария в 100 *мл* воды кипятили с обратным холодильником в течение 10 час. Из подкисленного разбавленной соляной кислотой раствора эфиром извлекли маслообразную смесь, которая при вымораживании из эфира сухим льдом дала 1,3 *г* кетокислоты (VII) с т. пл. 42—43° (из гексана). Найдено: С 70,28, 70,39; Н 9,29, 9,16%. $C_{14}H_{22}O_3$. Вычислено: С 70,55; Н 9,31%.

Из маточного раствора разгонкой выделено 3,5 *г* кетокислоты (VIII) с т. кип. 210—220° (2 *мм*). Найдено: С 70,41, 70,62; Н 9,21, 9,32%. $C_{14}H_{22}O_3$. Вычислено: С 70,55; Н 9,31%.

При перегонке в вакууме (2 *мм*) кристаллическая кетокислота (VII) изомеризуется в жидкий изомер (VIII).

Озонирование кристаллической кетокислоты (VII). В раствор 3,9 *г* кристаллической кетокислоты (VII) в 60 *мл* 90%-ной уксусной кислоты при 5—10° в течение 2 час. пропускали озонированный кислород (6% O_3). Для разложения озонидов раствор смешали с 5 *мл* 20%-ной перекиси водорода и после стояния в течение 3 час. при комнатной температуре упарили в вакууме досуха (100°, 10 *мм*). При помощи 2,4-динитрофенилгидразона в дистиллате был обнаружен циклогексанон.

Озонирование жидкой кетокислоты (VIII). При озонировании 4 *г* жидкой кетокислоты (VIII) в вышеуказанных условиях получено 2,4 *г* 4,8-дикетододекандикарбоновой-1,12 кислоты (IX) с т. пл. 104—106° (из воды). Найдено: С 58,34, 58,33; Н 7,87, 7,98%. $C_{14}H_{22}O_6$. Вычислено: С 58,73; Н 7,71%.

Циклизация кетокислоты (VIII). Смесь 3 *г* жидкой кетокислоты (VIII) и полифосфорной кислоты, приготовленной из 7 *г* безводной фосфорной кислоты и 7 *г* фосфорного ангидрида, нагревали 2 часа при 100°. После обычной обработки получено 1,7 *г* масла с т. кип. 160—170° (2 *мм*), из которого при вымораживании (эфир) сухой углекислотой выделено 0,8 *г* ароматического кетона (XV) с т. пл. 77—78° (из гексана), λ_{max} 264,5 $m\mu$ ($\lg\varepsilon$ 4,160) (спирт). Найдено: С 83,88, 83,97; Н 8,08, 8,20%. $C_{14}H_{16}O$. Вычислено: С 83,96; Н 8,05%.

2,4-Динитрофенилгидразон плавится при 263—265° с разложением (из спирта), λ_{max} 391 $m\mu$ (спирт). Найдено N 14,86, 14,71%. $C_{20}H_{20}O_4N_4$. Вычислено N 14,60%.

Превращение ароматического кетона (XV) в фенантренол-1 (XVI). 1 *г* ароматического кетона (XV) и 1 *г* 10%-ного палладия на угле нагревали 25 мин. при 280—300°. Охлажденную смесь извлекли горячим 5%-ным раствором едкого кали. При подкислении соляной кислотой щелочного раствора выпало 0,3 *г* фенантренола-1 (XVI) с т. пл. 154—155° (из водного спирта). В литературе [5] приведена т. пл. 156°.

Превращение ароматического кетона (XV) в 1-метилфенантрен (XIII). К реактиву Гриньяра, приготовленному из 0,1 *г* магния и соответствующего количества йодистого метила, при охлаждении льдом и перемешивании добавили 0,4 *г* ароматического кетона (XV). После 3-часового стояния при комнатной температуре реакционную смесь разложили льдом и разбавленной соляной кислотой. Из эфирного слоя выделили масло, которое нагревали 20 мин. при 310—320° с 0,5 *г* 10%-ного палладия на угле. Охлажденную смесь извлекли хлороформом. Получен 1-метилфенантрен (XIII) с т. пл. 121—122° (из спирта); пикрат плавится при 137—138° (из спирта). В литературе [6] приведены температуры плавления соответственно 123 и 139°.

ВЫВОДЫ

При гидролитическом расщеплении 2-(β-циклогексилиденэтил)дигидрорезорцина (II) получена непредельная кетокислота (VIII), которая при двукратной циклизации под влиянием полифосфорной кислоты дала 1-кето-$\Delta^{9,11,13}$-октагидрофенантрен (XV). Этот ряд превращений может быть использован для синтеза полициклических соединений, родственных стероидам.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
28.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Гунар, С. И. Завьялов и А. И. Кротов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1959**, 535.
2. С. И. Завьялов, В. И. Гунар, Г. Н. Першин и С. Н. Милованова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 1241.
3. И. Н. Назаров, С. Н. Ананченко и И. В. Торгов, Ж. общ. химии **26**, 819 (1956).
4. И. Н. Назаров, Г. П. Верхолетова, С. Н. Ананченко, И. В. Торгов и Г. В. Александрова, Ж. общ. химии **26**, 1482 (1956).
5. L. Fieser, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 2464 (1929).
6. A. Pschorr, Ber. **39**, 3111 (1906).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 11

Н. И. ШУЙКИН и ТЯНЬ СИН-ХУА

ДЕМЕТИЛИРОВАНИЕ МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНА В КОНТАКТЕ С НИКЕЛЕВЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ВОДОРОДА

Одним из путей получения циклогексана, являющегося в настоящее время основой производства адипиновой кислоты и далее найлона, может служить каталитический гидрогенолиз боковых групп в алкилциклогексанах, в частности в метилциклогексане:

$$C_6H_{11}{-}CH_3 + H_2 \longrightarrow C_6H_{12} + CH_4$$

В связи с высоким содержанием метилциклогексана в нефтях кавказской группы, гладкое элиминирование метильной группы из молекулы метилциклогексана может представить практический интерес. Однако для эффективного проведения этой реакции уже заранее можно было предвидеть значительные трудности, заключающиеся в том, что практически все катализаторы гидрогенолиза С—С связей одновременно, в различной степени, являются и катализаторами дегидрогенизации гексаметиленового цикла. Поэтому в задачу настоящей работы входило изыскание таких катализаторов и условий гидрогенолиза связи кольца циклогексана с метильной группой, в которых реакция дегидрогенизации гексаметиленового цикла не являлась бы преобладающей.

В 1937 г. одним из нас [1] было показано, что при проведении метил- и диметилциклогексанов через слой никель-глиноземного катализатора при 330—360° и обыкновенном давлении в токе водорода наблюдается отщепление метильных групп как от исходных цикланов, так и от продуктов их дегидрогенизации. Деметилирование метилциклогексана на скелетном никель-кобальт-алюминиевом катализаторе было обнаружено также в работе Сильченко [2]. При изучении каталитических свойств мелкодисперсных платины, палладия, рутения и родия, отложенных на окиси алюминия и окиси кремния, при 460° и 20—50 *атм* давления водорода одним из нас показано [3], что наряду с дегидрогенизацией идет и частичное деметилирование метилциклогексана. Однако в цитированных работах деметилирование метилциклогексана наблюдалось лишь в качестве побочной реакции, а селективное действие изученных ранее катализаторов в этом направлении исследованию не подвергалось. В литературе последних лет в связи с возросшим спросом на бензол имеется ряд патентов и работ, посвященных деметилированию ароматических углеводородов [4—8]. Так, одним из нас [7, 8] было исследовано селективное деметилирование толуола в бензол на никель-глиноземном катализаторе при повышенных температурах и давлении водорода.

В настоящей работе нам удалось показать, что из исследованных нами пяти никелевых катализаторов наиболее эффективно проводит

деметилирование метилциклогексана никель-глиноземный катализатор, предварительно обработанный фтористоводородной кислотой. Реакция проводится при 360° в проточной системе под давлением водорода 20 *атм*. Однако в этих случаях выход циклогексана за один проход не превышает 25,6% на катализат и 30,1% на превращенный метилциклогексан.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве носителей применялись: а) Силикагель заводского приготовления зернением 1,5—2 *мм*, обработанный несколько раз разбавленной (1 : 1) соляной кислотой, промытый дистиллированной водой до отрицательной реакции на ион хлора, высушенный и прокаленный при 500° в течение 3 час. б) Окись алюминия типа А-2, предварительно прокаленная при 500° в течение 3 час. в) Промышленный алюмосиликат из ГрозНИИ, обработанный так же, как силикагель. У приготовленных таким способом носителей динамическим методом [9, 10] была определена удельная поверхность, которая оказалась для окиси алюминия, окиси кремния и алюмосиликата равной соответственно 210, 270 и 255 $м^2/г$.

Никель-глиноземный, никель-кремнеземный и никель-алюмосиликатный катализаторы готовились пропиткой соответствующего носителя раствором азотнокислого никеля из расчета 10% никеля на катализатор. Второй образец 10%-ного никель-глиноземного катализатора готовился совместным осаждением растворов соответствующих азотнокислых солей. Третий образец никель-глиноземного катализатора был приготовлен путем предварительной обработки окиси алюминия фтористоводородной кислотой из расчета 1% HF от веса Al_2O_3, прокаливанием ее в муфеле при 500° в течение 3 час. и последующей пропиткой раствором азотнокислого никеля из расчета 10% никеля от веса катализатора. Приготовленные таким образом катализаторы восстанавливались при 350° электролитическим водородом в течение 15 час.

Исходный метилциклогексан предварительно очищался адсорбцией на силикагеле от следов ароматических углеводородов и перегонялся затем на колонке эффективностью 40 теоретических тарелок. Он характеризовался т. кип. 100,3—100,9° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4234 и d_4^{20} 0,7694.

Опыты проводились в проточной установке [11] при молярном отношении водорода к исходному метилциклогексану, равном 4 : 1, при 330—360°, объемной скорости 0,2 $час^{-1}$ и 20 *атм* давления водорода.

Таблица 1

Свойства катализатов метилциклогексана

Катализатор		Температура, °C	Выход жидкого катализата, вес. %	Свойства катализатов			
				n_D^{20}	d_4^{20}	содержание ароматических углеводородов, вес. % на катализат	на исходный метилциклогексан
$Ni—Al_2O_3$	№ 1	360	80,0	1,4360	0,7857	21,6	17,3
$Ni—Al_2O_3$ осажденный	№ 2	360	83,0	1,4315	0,7768	9,0	7,5
$Ni—Al_2O_3—HF$	№ 3	360	79,0	1,4308	0,7738	13,2	10,4
$Ni—SiO_2$	№ 4	330	63,0	1,4240	0,7628	8,4	5,4
Ni—алюмосиликат	№ 5	335	68,5	1,4210	0,7559	6,5	4,4

Таблица 2

Свойства легких фракций, выделенных из катализатов метилциклогексана

Катализатор	Пределы выкипания, °C	Выход, вес. %		Свойства	
		на катализат	на метилциклогексан	n^{20}	d_4^{20}
$Ni—Al_2O_3$	—	—	—	—	—
$Ni—Al_2O_3$ осажденный	—	—	—	—	—
$Ni—Al_2O_3—HF$	29—40	1,5	1,2	1,3590	0,6195
$Ni—SiO_2$	27,5—40	1,9	1,2	1,3572	0,6216
Ni—алюмосиликат	27,4—40	2,5	1,7	1,3567	0,6219

В катализатах определялись показатель преломления, удельный вес и содержание ароматических углеводородов сернокислотным методом. После предварительной дебутанизации (отгонка легкой части катализата при нагревании до 40°), каждый катализат подвергался адсорбционному разделению на силикагеле. Выделенная нафтеново-парафиновая часть подвергалась ректификации на колонке эффективностью 40 теоретических тарелок. Ароматическая часть катализата и некоторые фракции нафтеново-парафиновой части анализирсвались методом комбинационного рассеяния света и методом газожидкостной хроматографии. Выделенные газообразные продукты анализировались на хроматермографе; они состояли в основном из метана и водорода. Углеводороды состава $C_2—C_4$ содержались в количестве, не превышающем 3%. Результаты, полученные при катализе метилциклогексана, представлены в табл. 1—5.

Таблица 3

Состав ароматических углеводородов, выделенных из катализатов метилциклогексана

Катализатор	Выход ароматических углеводородов, вес. % на метилциклогексан	
	бензол	толуол
$Ni—Al_2O_3$	3,5	13,8
$Ni—Al_2O_3$ осажденный	Следы	7,5
$Ni—Al_2O_3—HF$	1,4	9,0
$Ni—SiO_2$	2,0	3,4
Ni—алюмосиликат	1,0	3,4

Из приведенных данных следует, что основным направлением среди превращений метилциклогексана на исследованных образцах никель-глиноземного катализатора (первый и третий) в принятых условиях является его деметилирование (табл. 4) и в меньшей степени дегидрирование его в толуол. Следует отметить, что лучшие результаты были получены на никель-глиноземном катализаторе, обработанном фтористоводородной кислотой. На этом катализаторе выход циклогексана составляет 30,1%, считая на превращенный метилциклогексан. Этот катализатор обладает и бо́льшей селективностью. Так, при указанном выходе циклогексана содержание ароматических углеводородов составляет всего 10,4%, в то время как на никель-глиноземном катализаторе, не обработанном фтористоводородной кислотой, при выходе циклогексана 25,4% содержание ароматических углеводородов составляет 17,3%.

На катализаторах $Ni—SiO_2$ и никель-алюмосиликате наблюдается значительное образование метана, и выход катализата падает до 63 и 68,5% соответственно; при этом выходящий газ на 30—50% состоит из метана. Не исключено, что увеличение газообразования на никеле, отложенном на SiO_2 и алюмосиликате, по сравнению с таковым на никель-глиноземном катализаторе объясняется бо́льшей удельной поверхностью этих носителей. Осажденный никель-глиноземный ката-

Таблица 4

Свойства нафтеново-парафиновой части катализатов метилциклогексана

Катализатор и температура опыта	Фракции	Пределы выкипания, °C	Выход, вес. % на катализат	Выход, вес. % на исходный метилциклогексан	Свойства n_D^{20}	Свойства d_4^{20}
$Ni—Al_2O_3$, 360°	I	40—80,3	7,6	6,1	1,3900	0,6982
	II	80,3—81,3	22,2	17,8*	1,4259	0,7778
	III	81,3—100,2	6,7	5,4	1,4172	0,7559
	IV	100,2—100,7	33,2	26,6	1,4232	0,7692
	Остаток	—	4,1	3,3	—	—
$Ni—Al_2O_3$, осажденный, 360°	I	65—79,5	3,1	2,7	1,4170	0,7345
	II	79,5—81,5	3,7	3,2*	1,4258	0,7779
	III	81,5—100,0	4,4	3,7	1,4200	0,7601
	IV	100,0—100,6	69,6	57,8	1,4231	0,7694
	Остаток	—	4,8	4,0	—	—
$Ni—Al_2O_3—HF$, 360°	I	40—70	5,0	3,9	1,3790	0,6643
	II	70—80	3,5	2,8	1,4089	0,7348
	III	80—81,5	25,6	20,3*	1,4260	0,7783
	IV	81,5—99,7	6,9	5,4	1,4150	0,7461
	V	99,7—100,8	36,8	29,1	1,4230	0,7692
	Остаток	—	4,3	3,4	—	—
$Ni—SiO_2$, 330°	I	40—80	9,8	6,2	1,3920	0,6966
	II	80—81,1	20,3	12,2*	1,4260	0,7780
	III	81,1—100,3	10,8	6,8	1,4175	0,7588
	IV	100,3—100,8	37,5	23,8	1,4232	0,7694
	Остаток	—	6,6	4,2	—	—
Ni—алюмосиликат, 335°	I	40—80	11,1	7,6	1,3905	0,6996
	II	80—81,5	9,8	6,7*	1,4258	0,7779
	III	81,5—89,6	6,2	4,2	1,4123	0,7476
	IV	89,6—92,0	3,8	2,6	1,4043	0,7296
	V	92—100	4,9	3,4	1,4125	0,7482
	VI	100—100,8	44,6	30,5	1,4231	0,7694
	Остаток	—	5,7	3,9	—	—

* Выходы циклогексана в вес. % на превращенный метилциклогексан на исследованных катализаторах составили соответственно 25,4; 8,4; 30,1; 17,0 и 10,0.

Таблица 5

Состав фракций нафтеново-парафиновой части катализатов метилциклогексана*

Пределы выкипания, °C	Углеводородный состав, вес. % в опыте с $Ni—SiO_2$		Углеводородный состав, вес. % в опыте с $Ni—Al_2O_3—HF$	
40—80	Изопентан	9,3	Изопетан	8,1
	н.Пентан	6,7	н.Пентан	2,8
	2-Метилпентан	17,2	2-Метилпентан	19,7
	3-Метилпентан	21,5	3-Метилпентан	16,1
	н.Гексан	13,3	н.Гексан	15,4
	Метилциклопентан	13,6	Метилциклопентан	21,2
	Циклогексан	18,4	Циклогексан	16,7
81—100	—		Не меньше 5 углеводородов с преобладанием циклогексана и метилциклогексана	

* Исследование проведено методом газо-жидкостной хроматографии.

лизатор оказался мало активным для проведения деметилирования метилциклогексана в выбранных нами условиях.

Как следует из данных табл. 5, в нафтеново-парафиновой части катализатов метилциклогексана, полученных на двух исследованных никелевых катализаторах, обнаружен, помимо циклогексана, метилциклопентан, что свидетельствует о протекании реакции с сжатием цикла, а наличие нормальных алканов и изоалканов — о гидрогенолизе метилциклопентана, а также и самих алканов:

(циклогексан) ⟶ (метилциклопентан) $-CH_3$ $\xrightarrow{H_2}$ C—C(C)—C—C—C ; C—C—C(C)—C—C ; C—C—C—C—C—C

C—C(C)—C—C—C, C—C—C(C)—C—C ⟶ C—C—C(C)—C + CH_4

C—C—C—C—C—C $\xrightarrow{H_2}$ C—C—C—C—C + CH_4

Аналогичным превращениям подвергается также и метилциклогексан.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано каталитическое деметилирование метилциклогексана на никелевых катализаторах в проточной системе под давлением водорода 20 *атм* и температурах 330—360°.

2. Для проведения этой реакции наиболее эффективным катализатором является никель-глиноземный, полученный предварительной обработкой носителя фтористоводородной кислотой. Выход циклогексана в присутствии этого катализатора составляет 30,1% за один проход, считая на превращенный метилциклогексан.

3. Реакция деметилирования метилциклогексана на никелевых катализаторах несколько осложняется изомеризацией части образовавшегося циклогексана в метилциклопентан и последующим гидрогенолизом последнего с образованием алканов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
20.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Шуйкин, Ж. общ. химии, **7**, 1050 (1937).
2. Е. И. Сильченко, Ж. прикл. химии **3**, 421 (1939).
3. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, Л. М. Феофанова, Е. Г. Трещева, Т. П. Юдкина и А. Е. Агрономов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1955**, 501.
4. F. Thomos Doumani, Industr. Engng. Chem. **50**, 1677 (1958).
5. H. L. Coonradt, W. K. Leaman, Амер. пат. 2773917, 1956; РЖХим. № 23, 79139П (1958).
6. Н. И. Шуйкин, Н. Г. Бердникова и Л. К. Кашковская, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 353.
7. Н. И. Шуйкин, Н. Г. Бердникова и Л. К. Кашковская, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 308.
8. Н. И. Шуйкин, Л. К. Кашковская и Н. Ф. Кононов, Ж. общ. химии **30**, 424 (1960).
9. А. М. Рубинштейн и В. А. Афанасьев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 1294.
10. А. М. Рубинштейн, А. С. Слинкин и В. А. Афанасьев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 32.
11. Н. И. Шуйкин, Е. Д. Тулупова и З. П. Полякова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 1476.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 11

Л. И. ХМЕЛЬНИЦКИЙ, С. С. НОВИКОВ и О. В. ЛЕБЕДЕВ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ N_2O_4 С ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

СООБЩЕНИЕ 5. АРИЛНИТРОЛОВЫЕ КИСЛОТЫ, ПОЛУЧЕНИЕ АРИЛТРИНИТРОМЕТАНОВ ИЗ НИХ, ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ АРИЛТРИНИТРОМЕТАНОВ ИЗ АРИЛАЛЬДОКСИМОВ

В предыдущем сообщении [1] было показано, что арилнитроловые кислоты могут быть превращены с хорошим выходом в арилтринитрометаны, являющиеся мало исследованными и труднодоступными соединениями *. Арилнитроловые кислоты также сравнительно мало исследованы, хотя известно несколько способов их получения. Бензнитроловая кислота была получена Виландом и Сэмпером [3] подкислением щавелевой кислотой охлажденного раствора смеси натриевой соли фенилнитрометана и нитрита натрия. *m*-Нитро- и *p*-хлорбензнитроловые кислоты были получены Руджери [4] действием 0,5 *M* N_2O_4 на соответствующее арилальдоксимы в эфирном растворе. Нами найдено, что арилнитроловые кислоты получаются также действием N_2O_4 на соли арилнитрометанов [5]:

$$\text{Ar—CH=NOOK} \xrightarrow{N_2O_4} \text{Ar—C}\begin{matrix}\nearrow \text{NOH} \\ \searrow NO_2\end{matrix} .$$

Наконец, несколько арилнитроловых кислот было получено нитрованием соответствующих оксимов дымящей азотной кислотой [6].

Первыми тремя способами нами были получены *p*-хлор-, *o*-нитро-, *m*-нитро- и *p*-нитробензнитроловые кислоты. Дальнейшее исследование показало, что арилнитроловые кислоты могут существовать в виде двух форм, отличающихся друг от друга по физическим и по некоторым химическим свойствам. В зависимости от способа получения может образоваться та или другая форма или же смесь обеих форм. Эти явления особенно подробно изучались на примере *p*-нитробензнитроловой кислоты.

Первая форма (I) *p*-нитробензнитроловой кислоты представляет собой бледно-желтое кристаллическое вещество с т. пл. 60—61° (с разложением), хорошо растворимое в растворах щелочей и карбонатов щелочных металлов с образованием характерной для нитроловых кислот яркой красно-оранжевой окраски. Щелочной раствор его с хлористым бензоилом дает осадок бензоильного производного. Эта форма *p*-нитробензнитроловой кислоты образуется при подкислении щавелевой кислотой раствора смеси калиевой соли *p*-нитрофенилнитрометана и нитрита калия:

$$p\text{-}NO_2C_6H_4\text{—CH—NO K} \xrightarrow[\text{(COOH)}_2]{KNO_2} p\text{-}NO_2C_6H_3\text{—C}\begin{matrix}\nearrow \text{NOH} \\ \searrow NO_2\end{matrix} .$$

* До сих пор единственным способом получения арилтринитрометанов являлась реакция между N_2O_4 и солью фенилдинитрометана [2].

Вторая форма (II) *p*-нитробензнитроловой кислоты представляет собой почти бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 52—53°, которое при внесении в раствор щелочи или карбоната щелочного металла мгновенно превращается в высокоплавкий продукт, не переходя при этом в раствор и давая слабую, быстро исчезающую желтую окраску в момент соприкосновения со щелочью. Эта форма образуется при действии N_2O_4 на суспензию калиевой соли *p*-нитрофенилнитрометана в эфире:

$$p\text{-}NO_2C_6H_4\text{—}CH{=}NOOK \xrightarrow{N_2O_4} p\text{-}NO_2C_6H_4\text{—}C\begin{matrix}\nearrow NOH \\ \searrow NO_2\end{matrix}.$$

Если же получать *p*-нитробензнитроловую кислоту действием 0,5 *M* N_2O_4 на эфирный раствор *p*-нитробензальдоксима, то получается трудно разделимая смесь обеих форм нитроловых кислот.

m-Нитробензнитроловая кислота первыми двумя способами [1] получается только в виде формы I. При получении же из оксима эта кислота, а также *p*-хлорбензнитроловая кислота образуются в виде смеси обеих форм.

Многократной перекристаллизацией смеси двух форм *p*-хлорбензнитроловой кислоты удается выделить форму II (т. пл. 78—79°). Форма же I (т. пл. 62—63°) была нами выделена подкислением щелочного раствора смеси после того, как он был отфильтрован от продуктов распада формы II. *o*-Нитробензальдоксим с N_2O_4 образует только форму I нитроловой кислоты. Существование двух форм арилнитроловых кислот можно объяснить син-анти-изомерией.

Температуры плавления полученных нами арилнитроловых кислот и их бензоильных производных сведены в таблицу.

Таблица

Кислота	Форма	Т. пл. (разл.), °С	Т. пл. (разл.) бензоильных производных, °С
p-Нитробензнитроловая	I	60—61	147—149
	II	48—50	—
p-Хлорбензнитроловая	I	62—63	124—127
	II	78—79	—
m-Нитробензнитроловая	I	69—71	145
o-Нитробензнитроловая	I	77—78	137—139

В настоящей работе реакция превращения нитроловой кислоты в арилтринитрометан в присутствии N_2O_4 исследовалась на примере *p*-хлор-, *o*-нитро- и *p*-нитробензнитроловых кислот. Установлено, что как *p*-хлор-, так и *p*-нитробензнитроловые кислоты (в форме I и II) при взаимодействии с N_2O_4 дают с хорошим выходом соответствующие арилтринитрометаны. При действии N_2O_4 на *o*-нитробензнитроловую кислоту получить *o*-нитрофенилтринитрометан не удалось. Это объясняется, по-видимому тем, что нитрогруппа в орто-положении пространственно препятствует образованию тринитрометильной группы.

На основании полученных нами данных разработана методика одностадийного синтеза арилтринитрометанов из арилальдоксимов. Сущность методики заключается в прибавлении N_2O_4 в два приема: первая порция N_2O_4 прибавляется в условиях, обеспечивающих максимальный выход нитроловой кислоты, а вторая порция — в условиях, оптимальных для превращения нитроловой кислоты в арилтринитрометан.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение *p*-нитробензнитроловой кислоты (в форме II) действием N_2O_4 на калиевую соль *p*-нитрофенилнитрометана. К охлажденной до 3° суспензии 3 *г* калиевой соли *p*-нитрофенилнитрометана в 30 *мл* абсолютного эфира прибавлялось сразу 9 *г* N_2O_4 (8 *М* на 1 *М* соли). Температура реакционной смеси быстро поднималась до 20°, одновременно наблюдалось вскипание. Реакционная смесь отфильтровывалась от неорганической соли, промывалась водой и упаривалась при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы *p*-нитробензнитроловой кислоты 3 раза промывались на фильтре хлороформом (по 2 *мл*) и сушились на воздухе. Выход 1,8 *г* (67%). После переосаждения гексаном из дихлорэтана вещество представляло собой бесцветные кристаллы с т. пл. 52—53° (с разложением), хорошо растворимые в эфире, несколько хуже в дихлорэтане и плохо растворимые в петролейном эфире и гексане. Найдено: С 39,86; 39,87; Н 2,42; 2,51; N 20,04; 19,97%. $C_7H_5N_3O_5$. Вычислено: С 39,81; Н 2,39; N 19,91%.

Вещество, при внесении его в 10%-ный водный раствор калиевой щелочи или в 10%-ный водный раствор бикарбоната натрия, мгновенно разрушается, не переходя при этом в раствор и давая слабую, быстро исчезающую желтую окраску в момент соприкосновения со щелочью. Поэтому получить бензоильное производное его не удалось.

Таким же способом ранее [1] нами была получена *m*-нитробензнитроловая кислота (форма I) с выходом 67%.

Получение *p*-нитробензнитроловой кислоты (в форме I) действием щавелевой кислоты на раствор смеси калиевой соли *p*-нитрофенилнитрометана и нитрита калия. К охлажденному до 0° раствору 10 *г* калиевой соли *p*-нитрофенилнитрометана в 400 *мл* воды последовательно прибавлялись охлажденные до 0° растворы 10 *г* нитрита калия в 40 *мл* воды и 15 *г* щавелевой кислоты в 200 *мл* воды. Выпавший осадок отфильтровывался, дважды промывался водой и обрабатывался на фильтре 20 *мл* эфира. Эфирный раствор *p*-нитробензнитроловой кислоты отфильтровывался от небольшого количества нерастворившегося вещества (щавелевокислый калий) и отделялся от воды, после чего к раствору прибавлялось 40 *мл* гексана. Раствор упаривался при комнатной температуре и атмосферном давлении, причем бóльшая часть эфира улетучивалась. Выпавшие кристаллы отфильтровывались, промывались гексаном и сушились на воздухе при комнатной температуре. Выход сырой *p*-нитробензнитроловой кислоты 7 *г* (78%). После двукратного переосаждения гексаном из дихлорэтана вещество имело т. пл. 60—61° (с разложением) и не изменяло ее при повторном переосаждении. Найдено: С 40,21; 40,08; Н 2,53; 2,50; N 19,83; 19,76%. $C_7H_5N_3O_5$. Вычислено: С 39,81; Н 2,39; N 19,91%.

При внесении *p*-нитробензнитроловой кислоты в 10%-ный водный раствор калиевой щелочи вещество полностью растворялось с образованием характерной красно-оранжевой окраски. Подобно описанным в литературе *p*-хлор и *m*-нитробензнитроловым кислотам [4] *p*-нитробензнитроловая кислота в щелочном растворе с хлористым бензоилом дает с хорошим выходом О-бензоил-*p*-нитробензнитроловую кислоту с т. пл. 146—149° (бледно-желтые призмы, хорошо растворимые в дихлорэтане, хлороформе и плохо растворимые в спирте). Найдено: N 13,30; 13,24%. $C_{14}H_9N_3O_6$. Вычислено: N 13,39%.

Таким же способом ранее [1] нами была получена *m*-нитробензнитроловая кислота (форма I) с выходом 84%.

Получение арилнитроловых кислот действием N_2O_4 на арилальдоксимы. Для получения *p*-нитробензнитроловой кислоты к охлажденному до 0° раствору 10 *г* *p*-нитробензальдоксима в 100 *мл* абсолютного

эфира добавлялось 2,75 *г* N_2O_4 (0,5 *М* на 1 *М* оксима). Реакционная смесь зеленела и начинал выпадать хлопьевидный осадок. Через час охлаждение снималось. Осадок (0,2 *г*) отфильтровывался, фильтрат промывался водой, смешивался со 150 *мл* гексана, снова фильтровался и упаривался при комнатной температуре в открытом кристаллизаторе. Выпавший кристаллический продукт (6 *г*, выход 47%) представлял собой смесь двух форм *p*-нитробензнитроловой кислоты. При внесении его в 10%-ный раствор калиевой щелочи часть вещества (форма I нитроловой кислоты) переходила в раствор с образованием характерной красно-оранжевой окраски, другая же часть (форма II нитроловой кислоты) разрушалась. При подкислении соляной кислотой щелочного раствора происходило разложение и формы I нитроловой кислоты. Однако при добавлении хлористого бензоила к щелочному раствору выпадал осадок бензоильного производного с т. пл. 147—149°, не дававшего депрессии температуры плавления в смешанной пробе с бензоильным производным *p*-нитробензнитроловой кислоты, полученной подкислением щавелевой кислотой раствора смеси калиевой соли *p*-нитрофенилнитрометана и нитрита калия. Природа продукта реакции как нитроловой кислоты подтверждается также тем, что при действии N_2O_4 он превращается в *p*-нитрофенилтринитрометан (см. ниже).

p-Хлор- и *m*-нитробензнитроловые кислоты получались из соответствующих оксимов по методике, описанной выше. После упаривания реакционной смеси оставалась смесь двух форм нитроловых кислот, из которой первые формы выделялись следующим способом. Смесь двух форм нитроловых кислот вносилась в охлажденную до 0° 10%-ную калиевую щелочь. Образовавшийся красно-оранжевый раствор отфильтровывался от продуктов распада формы II нитроловой кислоты и подкислялся охлажденной до 0° 5%-ной соляной кислотой. Выпавший осадок отфильтровывался, промывался водой и сушился при комнатной температуре. Таким способом были получены формы I *m*-нитробензнитроловой кислоты с выходом 40% и *p*-хлорбензнитроловой кислоты с выходом 39%.

m-Нитробензнитроловая кислота после переосаждения гексаном из дихлорэтана имела т. пл. 69—71° (с разложением) и не давала депрессии температуры плавления в смешанной пробе с *m*-нитробензнитроловой кислотой, полученной действием N_2O_4 на калиевую соль *m*-нитрофенилнитрометана [1].

p-Хлорбензнитроловая кислота после переосаждения гексаном из дихлорэтана имела т. пл. 62—63° и не меняла ее при повторном переосаждении. Найдено: С 41,87; 42,02; Н 2,60; 2,59; N 13,99; 14,25%. $C_7H_5N_2O_3Cl$. Вычислено: С 41,90; Н 2,51; N 13,97%.

При действии хлористого бензоила в присутствии щелочи *p*-хлорбензнитроловая кислота гладко образовывала бензоильное производное с т. пл. 124—127°. Найдено: С 55,00; 55,08; Н 2,88; 2,98; N 9,22; 9,19%. $C_{14}H_9N_2O_4Cl$. Вычислено: С 55,19; Н 2,98; N 9,20%. Литературные данные для бензоильного производного *p*-хлорбензнитроловой кислоты: т. пл. 115° [4].

Форма II *p*-хлорбензнитроловой кислоты выделялась следующим образом. Реакционная смесь после прибавления N_2O_4 и одночасовой выдержки отфильтровывалась от выпавшего осадка (0,2 *г*), промывалась водой и после прибавления 200 *мл* гептана упаривалась при комнатной температуре в открытом кристаллизаторе. По мере испарения растворителя из раствора начинали выпадать кристаллы. Раствор периодически отфильтровывался от кристаллов, представлявших собой смесь двух веществ (бледно-желтых игл и бесцветных листочков). Когда почти весь эфир из смеси с гексаном улетучился, из раствора выпадали уже только листочки бесцветного вещества. Таким путем

было получено 5 *г* смеси кристаллов с т. пл. 68—72° (с разложением) и 1,5 *г* бесцветного вещества с т. пл. 76—78° (с разложением). Суммарный выход 6,5 *г* (50%). Бесцветное вещество представляло собой форму II *p*-хлорбензнитроловой кислоты. Так же как и форма II *p*-нитробензнитроловой кислоты, вещество при внесении в 10%-ный раствор KOH мгновенно разрушалось, не переходя в раствор и давало слабую, быстро исчезающую желтую окраску в момент соприкосновения со щелочью. После перекристаллизации из н.гексана форма II *p*-хлорбензнитроловой кислоты имела т. пл. 78—79° (с разложением) и не меняла ее при повторной перекристаллизации. Найдено: N 13,58; 13,72%. $C_7H_5N_2O_3Cl$. Вычислено: N 13,97%. Литературные данные для *p*-хлорбензнитроловой кислоты [4]: т. пл. 78—79°.

Форма II *m*-нитробензнитроловой кислоты не могла быть выделена таким способом из смеси с формой I, однако об ее присутствии в смеси можно судить по образованию нерастворимых продуктов распада при внесении смеси в раствор щелочи.

Для получения *o*-нитробензнитроловой кислоты к раствору 4 *г* *o*-нитробензальдоксима в 40 *мл* абсолютного эфира добавлялось 2,2 *г* N_2O_4 (1 *M* на 1 *M* оксима). Реакционная смесь отфильтровывалась от небольшого осадка, промывалась водой и упаривалась в открытом сосуде при комнатной температуре. В остатке 4,2 *г* (81%) *o*-нитробензнитроловой кислоты. Вещество, промытое три раза хлороформом (по 3 *мл*) и переосажденное водой из ледяной уксусной кислоты, имело т. пл. 77—78° (с разложением) и не изменяло температуры плавления при повторном переосаждении. Найдено: С 39,75; 39,93; Н 2,45; 2,43; N 19,39; 19,50%. $C_7H_5N_3O_5$. Вычислено: С 39,81; Н 2,39; N 19.91%. Литературные данные для *o*-нитробензнитроловой кислоты [6]; т. пл. 84°.

o-Нитробензнитроловая кислота целиком растворяется в 10%-ном растворе калиевой щелочи с образованием характерной красно-оранжевой окраски и представляет собой, следовательно, форму I нитроловой кислоты. Щелочный раствор *o*-нитробензнитроловой кислоты с хлористым бензоилом дает с хорошим выходом бензоильное производное с т. пл. 137—139°. Найдено: С 53,46; 53,17; Н 2,95; 2,94; N 13,39; 13,57%. $C_{14}H_9N_3O_6$. Вычислено: С 53,34; Н 2,88; N 13,33%.

Получение арилтринитрометанов действием N_2O_4 на арилнитроловые кислоты. К раствору 1 *г* нитроловой кислоты в 20 *мл* сухого дихлорэтана добавлялось 4,5 *г* N_2O_4, после чего реакционную смесь быстро нагревали до 60—70°. После промывания водой и 10%-ным раствором бикарбоната натрия реакционная смесь упаривалась в открытом кристаллизаторе при комнатной температуре. Остаток (масло) обрабатывался в делительной воронке концентрированной серной кислотой. Если данный арилтринитрометан представлял собой твердое вещество, масло при этом закристаллизовывалось, кристаллы промывались водой и сушились. Если арилтринитрометан, жидкость, вещество после обработки концентрированной серной кислотой растворялось в эфире, эфирный раствор промывался водой и упаривался в открытом кристаллизаторе при комнатной температуре, а затем остаток высушивался в вакуум-эксикаторе. Количества исходных веществ могут быть увеличены без ущерба для выхода. По этой методике были превращены в арилтринитрометаны следующие нитроловые кислоты.

p-Нитробензнитроловая кислота (форма I, т. пл. 60—61°). Выход *p*-нитрофенилтринитрометана — 58%, т. пл. 46—47° (из гексана). Вещество не давало депрессии в смешанной пробе плавления с заведомым *p*-нитрофенилтринитрометаном, полученным действием N_2O_4 на калиевую соль *p*-нитрофенилнитрометана.

p-Нитробензнитроловая кислота (форма II, т. пл. 52—53°). Выход *p*-нитрофенилтринитрометана 46%. *p*-Нитрофенилтринитрометан без дальнейшей очистки нагреванием со спиртовой калиевой щелочью переводился в калиевую соль *p*-нитрофенилдинитрометана, из которой был выделен и идентифицирован по температуре плавления смешанной пробы *p*-нитрофенилдинитрометан.

Смесь двух форм *p*-нитробензнитроловой кислоты (полученная действием N_2O_4 на *p*-нитробензальдоксим). Выход *p*-нитрофенилтринитрометана 50%.

p-Хлорбензнитроловая кислота (форма I, т. пл. 62—63°). Выход *p*-хлорфенилтринитрометана 77%. Не описанный ранее *p*-хлорфенилтринитрометан представляет собой светло-желтую маслянистую жидкость, т. пл. 13°; n_D^{20} 1,5548; d_4^{20} 1,532; найдено *MR* 54,79; вычислено *MR* 52,90; экзальтация молекулярной рефракции 1,89. Найдено: C 32,40; 32,39; H 1,71; 1,82; Cl 13,20; 13,45; N 16,15; 16,13%. $C_7H_4N_3O_6Cl$. Вычислено: C 32,14; H 1,54; Cl 13,55; N 16,07%.

Аналогично *m*-нитрофенилтринитрометану [2] и *p*-нитрофенилтринитрометану *p*-хлорфенилтринитрометан при нагревании со спиртовой калиевой щелочью переходит в калиевую соль *p*-хлорфенилдинитрометана. Из этой соли подкислением был выделен *p*-хлорфенилдинитрометан с т. пл. 53—54°. Смешанная проба плавления с заведомым *p*-хлорфенилдинитрометаном депрессии не обнаружила. Литературные данные для *p*-хлорфенилдинитрометана [4]: т. пл. 55°.

p-Хлорбензнитроловая кислота (форма II, т. пл. 78—79°). Выход *p*-хлорфенилтринитрометана 75%. Нагреванием со спиртовой калиевой щелочью он был переведен в калиевую соль *p*-хлорфенилдинитрометана. Из соли был выделен и идентифицирован по температуре плавления смешанной пробы *p*-хлорфенилдинитрометан.

Получение арилтринитрометанов действием N_2O_4 на арилальдоксимы. К охлажденному до 0° раствору 10 *г* арилальдоксима в 100 *мл* абсолютного эфира прибавлялась N_2O_4 (0,5 *M* на 1 *M* оксима). Через час охлаждение снималось. К отфильтрованной от выпавшего осадка реакционной смеси прибавлялось 100 *мл* сухого дихлорэтана и 20 *г* N_2O_4, после чего реакционная смесь быстро нагревалась до 50°, причем бо̀льшая часть эфира и избыток окислов азота выкипали. Охлажденная реакционная смесь обрабатывалась далее так же, как при получении арилтринитрометанов из арилнитроловых кислот. По этой методике были превращены в арилтринитрометаны следующие оксимы.

m-Нитробензальдоксим. Выход *m*-нитрофенилтринитрометана 60%, т. пл. 64° (из спирта). Смешанная проба плавления с заведомым *m*-нитрофенилтринитрометаном депрессии не обнаружила.

p-Нитробензальдоксим. Выход *p*-нитрофенилтринитрометана 45%, т. пл. 46—47° (из гексана). Смешанная проба плавления с заведомым *p*-нитрофенилтринитрометаном депрессии не обнаружила.

p-Хлорбензальдоксим. Выход *p*-хлорфенилтринитрометана 49%, т. пл. 13°, n_D^{20} 1,5546. Нагреванием со спиртовой калиевой щелочью он был переведен в калиевую соль *p*-хлорфенилдинитрометана. Подкислением соляной кислотой водного раствора этой соли был получен и идентифицирован по температуре плавления смешанной пробы *p*-хлорфенилдинитрометан.

ВЫВОДЫ

1. Найден новый способ получения арилнитроловых кислот действием N_2O_4 на соли арилнитрометанов.
2. Аринитроловые кислоты существуют в двух формах.
3. Обнаруженная нами ранее реакция *m*-нитробензнитроловой кисло-

ты с N_2O_4, приводящая к образованию тринитрометильного производного, распространена на *p*-нитро- и *p*-хлорбензнитроловые кислоты.

4. Предложен новый одностадийный метод синтеза арилтринитрометанов из арилальдоксимов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
27.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Новиков, Л. И. Хмельницкий и О. В. Лебедев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 1791.
2. А. И. Титов и В. В. Смирнов, Докл. АН СССР **83**, 243 (1952).
3. H. Wieland, L. Semper, Ber. **39**, 2522 (1906).
4. G. Ruggeri, Atti Accad. Scien. Torino **58**, 441 (1923); Cazz. chim. ital. 53, 691, (1923); Chem. Abstrs **18**, 227 (1924).
5. Л. И. Хмельницкий, С. С. Новиков и О. В. Лебедев, Ж. общ. химии **28**, 2303 (1958).
6. W. Charlton, J. Earl, J. Kenner, A. Luciano, J. Chem. Soc. **1932**, 30.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 11

С. С. НОВИКОВ и Г. А. ШВЕХГЕЙМЕР

НОВЫЙ ПУТЬ СИНТЕЗА β-ГАЛОИДНИТРОАЛКАНОВ

Исследуя химические превращения алифатических β-нитроспиртов, мы в одной из своих работ осуществили присоединение их к виниловым эфирам [1]. Таким образом впервые был получен и охарактеризован ряд ацеталей ацетальдегида, содержащих в своей молекуле нитрогруппы:

$$NO_2\overset{|\,|}{\underset{|\,|}{CC}}OH + CH_2{=}CHOC_2H_5 \xrightarrow{H^\cdot} CH_3CH\begin{matrix} OR \\ O\overset{|\,|}{\underset{|\,|}{CC}}NO_2 \end{matrix} .$$

Известно [2], что при действии пятихлористого фосфора на кетали происходит замена одной алкоксильной группы на атом хлора:

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} OCH_3 \\ OCH_3 \end{matrix} + PCl_5 \rightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} Cl \\ OCH_3 \end{matrix} + CH_3Cl .$$

Получающиеся α-хлорзамещенные простые эфиры образуют комплексные соединения с сулемой, а последние при нагревании распадаются на кетон и хлористый алкил [2]:

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} Cl \\ OCH_3 \end{matrix} \cdot HgCl_2 \rightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!>\!CO + CH_3Cl .$$

Мы решили обработать пятихлористым фосфором синтезированные нами ацетали, предполагая получить таким образом β-хлорнитроалканы, соответствующие исходным нитроспиртам.

При прибавлении полученных нами ацеталей к смеси пятихлористого фосфора и сухого бензола наблюдается сильное разогревание и постепенное растворение пятихлористого фосфора. Для завершения реакции необходимо нагревать некоторое время смесь при 60—80°. После отгонки бензола остается темная гомогенная реакционная масса, при нагревании которой до 100° и выше наблюдается вспенивание и отгоняются вещества с температурой кипения ниже, чем у исходных β-нитроспиртов, которые представляют собой соответствующие β-хлорнитроалканы.

Очевидно, что на первой стадии реакции, так же как для кеталей [2], происходит замена алкоксильного остатка на атом хлора; причем, вероятно, в первую очередь замещается алкоксил, не содержащий нитрогруппы, так как при взаимодействии пятихлористого фосфора с н-бутил-β-нитроэтилацеталем ацетальдегида [$CH_3CH(OC_4H_9$-$n)(OCH_2$-$CH_2NO_2)$] без последующего нагревания можно выделить хлористый бутил

$$CH_2{=}CHOR + HOCCNO_2 \rightarrow CH_3CH\begin{matrix} OR \\ OCCNO_2 \end{matrix} \xrightarrow{PCl_5} CH_3CH(Cl)OCCNO_2 + RCl\,.$$

Образующиеся в данном случае α-хлор-β-нитроэфиры, вероятно, термически неустойчивы и их не удается выделить, так как уже при температурах ~100° они распадаются с образованием соответствующих β-хлорнитроалканов:

$$CH_3CH(Cl)OCCNO_2 \rightarrow ClCCNO_2 + [CH_3CHO]_x.$$

Таким путем удается легко превратить в β-хлорнитроалканы соответствующие мононитроспирты, динитроспирты и тринитроспирты, содержащие первичную гидроксильную группу, что было показано на примерах нитроэтанола, 2-нитропропанола-1, 2-метил-2-нитропропанола-1, 2, 2-динитропропанола и 2, 2, 2-тринитроэтанола:

$$NO_2C(R)(R')CH_2OH + CH_2{=}CHOC_2H_5 \rightarrow CH_3CH\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OCH_2C(R)(R')NO_2 \end{matrix} \xrightarrow{PCl_5} NO_2C(R)(R')CH_2Cl$$

(где $=H,CH_3$; $R'=H,CH_3$)

$$CH_3C(NO_2)_2CH_2OH + CH_2{=}CHOC_2H_5 \rightarrow CH_3CH\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OCH_2C(NO_2)_2CH_3 \end{matrix} \xrightarrow{PCl_5} CH_3C(NO_2)_2CH_2Cl;$$

$$(NO_2)_3CCH_2OH + CH_2{=}CHOC_2H_5 \rightarrow CH_3CH\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OCH_2C(NO_2)_3 \end{matrix} \xrightarrow{PCl_5} (NO_2)_3\,CCH_2Cl.$$

Расщепление этил β-нитроэтилацеталя ацетальдегида тионилхлоридом вместо пятихлористого фосфора также приводит к получению β-хлорнитроэтана, но с меньшим выходом.

Аналогичным путем из 2-бром-2-нитроэтанола был синтезирован 1-бром-1-нитро-2-хлорэтан:

$$NO_2CH(Br)CH_2OH + CH_2{=}CHOC_2H_5 \rightarrow CH_3CH\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OCH_2CH(Br)NO_2 \end{matrix} \xrightarrow{PCl_5} ClCH_2CH(Br)NO_2.$$

Не менее легко превращаются в соответствующие хлорнитроалканы нитроспирты, содержащие вторичную гидроксильную группу: 1-нитропропанол-2, 2-нитробутанол-3 и 2-нитро-2-метилбутанол-3:

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C(NO_2){-}CH(OH)CH_3 + CH_2{=}CHOC_2H_5 \rightarrow CH_3CH\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OCH(CH_3)C(R)(R')NO_2 \end{matrix} \xrightarrow{PCl_5} \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C(NO_2)CH(Cl)CH_3\,,$$

где $R=H,\ CH_3$; $R'=H,\ CH_3$.

В дальнейшем оказалось, что ацетали можно не выделять, а прямо вводить в реакцию с пятихлористым фосфором.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1-Хлор-2-нитроэтан. Вещество было получено тремя методами:

1. В четырехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 9,4 *г* пятихлористого фосфора и 15 *мл* сухого бензола. При перемешивании прибавляют раствор 7,4 *г* этил-β-нитроэтилацеталя ацетальдегида [т. кип. 85—87° (4 *мм*)] [1] в 10 *мл* сухого бензола в течение 5—10 мин. Температура постепенно поднимается до 45—50°. Раствор перемешивают 4 часа при комнатной температуре и оставляют на ночь. Бензол отгоняют в вакууме, а остаток нагревают на кипящей соляной бане в вакууме 30—36 *мм*. При сильном вспенивании начинается отгонка хлорида. Дистиллат еще раз перегоняют в вакууме, получают 3,9 *г* (79%) 1-хлор-2-нитроэтана с т. кип. 74—76° (20 *мм*); n_D^{20} 1,4510; d_4^{20} 1,3461. 1-Хлор-2-нитроэтан, как и все другие полученные в этой работе β-хлорнитроалканы, перед анализом тщательно встряхивали с водой, растворяли в эфире, эфирный раствор сушили сульфатом магния и еще раз перегоняли. Найдено: С 22,37, 22,38; Н 3,84; 3,97; N 12,91; 13,23; Cl 32,44; 32,18%. $C_2H_4NO_2Cl$. Вычислено: С 21,92; Н 3,65; N 12,79; Cl 32,42%. Литературные данные [3]: т. кип. 173—174°; d^7 1,405.

2. К смеси 37 *г* пятихлористого фосфора и 30 *мл* сухого бензола прибавляют при перемешивании раствор 28 *г* неперегнанного этил-β-нитроэтилацеталя ацетальдегида (получают присоединением 18 *г* нитроэтилового спирта к винилэтиловому эфиру с последующей отгонкой легкокипящих веществ) в 20 *мл* сухого бензола с такой скоростью, чтобы температура смеси не поднималась выше 60°. После окончания экзотермической реакции смесь перемешивают 1 час при 50—60° и разгоняют. Дистиллат подвергают вторичной разгонке, получают 16,9 *г* (77%) 1-хлор-2-нитроэтана с т. кип. 72—75° (19 *мм*).

3. К перемешиваемому раствору 15,5 *г* неперегнанного этил-β-нитроэтилацеталя ацетальдегида (получен из 9 *г* нитроэтанола) в 15 *мл* сухого бензола прибавляют 25 *г* тионилхлорида с такой скоростью, чтобы температура смеси не поднималась выше 40°. После этого перемешивают раствор 1,5 часа при 65—70° и отгоняют легкокипящие вещества в вакууме водоструйного насоса. Остаток нагревают с обратным холодильником 1 час при 130—145°, охлаждают и тщательно экстрагируют эфиром. Эфирный раствор промывают водой, сушат сульфатом магния и разгоняют. Получают 5,9 *г* (54%) 1-хлор-2-нитроэтана с т. кип 72—76° (18 *мм*).

1-Хлор-2-нитропропан. К смеси 17,3 *г* 2 нитропропанола и 0,5 *мл* абсолютного эфира, насыщенного сухим хлористым водородом, прибавляют при перемешивании и температуре не выше 25° 25 *мл* винилэтилового эфира, затем смесь нагревают 1 час при 50—60° и раствор делят на две равные части. Одну половину раствора разгоняют, получают 8,8 *г* (60%) этил-β-нитропропилацеталя ацетальдегида с т. кип. 85—87° (7 *мм*); 99—100° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4252; d_4^{20} 1,0511. Найдено: С 47,14; 47,22; Н 8,28; 8,36%. $C_7H_{15}NO_4$. Вычислено: С 47,46; Н 8,47%.

От второй половины реакционной смеси отгоняют легкокипящие вещества, а остаток растворяют в 15 *мл* сухого бензола и прибавляют при перемешивании к смеси 15 *г* пятихлористого фосфора и 15 *мл* сухого бензола, удерживая температуру реакционной массы ниже 50°. Перемешивают смесь 1 час при 50—60° и разгоняют. После трехкратной разгонки получают 6,3 *г* (61%) 1-хлор-2-нитропропана с т. кип. 53—54° (7 *мм*); n_D^{20} 1,4450; d_4^{20} 1,2418. Литературные данные [4]: т. кип. 65—68° (10 *мм*); [5] d^{18} 1,2.

1-Хлор-2-нитрс-2-метилпропан. К смеси 35,7 *г* 2-нитро-2-метилпропанола-1 и 0,5 *мл* абсолютного эфира, насыщенного сухим хлористым водородом, прибавляют при перемешивании и температуре не выше 25° 40 *мл* винилэтилового эфира, нагревают раствор 1 час при 50—60° и делят его на две равные части. Одну часть разгоняют, получают 14,6 *г* (51%) этил-β-нитро-β-метилпропилацеталя ацетальдегида с т. кип. 82—90° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4348; d_4^{20} 1,0663. Найдено: С 50,65; 50,86; Н 8,16; 8,28%. $C_8H_{17}NO_4$. Вычислено С 50,79; Н 7,99%.

От второй половины отгоняют легкокипящие вещества, а остаток растворяют в 15 *мл* сухого бензола и прибавляют к смеси 32 *г* пятихлористого фосфора и 15 *мл* сухого бензола при перемешивании и температуре не выше 50°. Перемешивают смесь 1 час при 50—60° и разгоняют. После трехкратной разгонки получают 5,2 *г* (25%) 1-хлор-2-нитро-2-метилпропана с т. кип. 62—65° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4476; d_4^{20} 1,2243. Найдено: С 34,42; 34,68; Н 5,79; 5,93; Cl 26,44; 26,57%. $C_4H_8NO_2Cl$. Вычислено С 34,91; Н 5,82; Cl 26,82%. Литературные данные [6]: т. кип. 181—183°; n_D^{19} 1,4446; d_0^{19} 1,1822.

1-Хлор-2, 2-динитропропан. К смеси 5,7 *г* пятихлористого фосфора и 15 *мл* сухого бензола при перемешивании прибавляют раствор 6 *г* этил-β, β-динитропропилацеталя ацетальдегида [т. кип. 96—99° (4 *мм*)] [1] в 25 *мл* бензола в течение 5 мин. После окончания экзотермической реакции смесь кипятят при перемешивании 4 часа и разгоняют при температуре бани не свыше 110°. После повторной разгонки получают 2,6 *г* (57%) 1-хлор-2,2-динитропропана с т. кип. 63—65° (4 *мм*); 60—61° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4586; d_4^{20} 1,4367. Найдено: С 21,68, 21,72; Н 3,14, 3,23; N 16,28, 16,31; Cl 21,42. 21,60%. $C_3H_5N_2O_4Cl$. Вычислено: С 21,36; Н 3,97; N 16,61; Cl 21,68%. Литературные данные [7]: т. кип. 200—202° (с разложением): 103—105° (15,4 *мм*).

К смеси 21 *г* пятихлористого фосфора и 25 *мл* сухого бензола прибавляют при перемешивании раствор 25 *г* неперегнанного этил-β, β-динитропропилацеталя ацетальдегида (получен из 16 *г* 2,2-динитропропанола [1] в 25 *мл* сухого бензола с такой скоростью, чтобы температура смеси не поднималась выше 60°). Раствор нагревают 1 час при 50—60° и разгоняют при температуре бани не выше 110°. Получают 11,7 *г* (65%) 1-хлор-2, 2-динитропропана с т. кип. 70—73° (2 *мм*).

1-Хлор-2,2, 2-тринитроэтан. К смеси 15 *г* пятихлористого фосфора и 10 *мл* сухого бензола прибавляют при перемешивании раствор 18 *г* неперегнанного этил-β, β, β-тринитроэтилацеталя ацетальдегида (получают из 13,5 *г* тринитроэтилового спирта) [1] в 10 *мл* сухого бензола в течение 10 мин. Смесь кипятят 30 мин. и разгоняют в вакууме в атмосфере азота при температуре бани не выше 110°. После повторной перегонки получают 6,1 *г* (40%) 1-хлор-2, 2, 2-тринитроэтана с т. кип. 59—61° (4 *мм*); 52—56° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4668; d_4^{20} 1,5673. Найдено: С 12,25, 12,34; Н 0,94; 1,00; N 20,91; 20,78; Cl 17,78, 17,73. $C_2H_2N_3O_6Cl$. Вычислено: С 12,03; Н 1,00; N 21,05; Cl 17,79%.

1-Бром-1-нитро-2-хлорэтан. Для получения 2-бром-2-нитроэтанола к раствору 27,3 *г* нитроэтанола в 30 *мл* абсолютного метанола постепенно прибавляют при перемешивании и температуре —5 ÷ 0° (в реакционной смеси) раствор 6,95 *г* натрия в 106 *мл* абсолютного метанола, после чего перемешивают смесь 2 часа при 0°. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают холодным абсолютным метанолом и абсолютным эфиром и сушат в вакуум-эксикаторе. Получают 32,8 *г* (93%) натриевой соли нитроэтанола. К суспензии 32,8 *г* натриевой соли нитроэтанола в 210 *мл* абсолютного эфира прибавляют при перемешивании и температуре —2 ÷ 0° 13,5 *мл* брома в течение 1 часа. Реакционную массу перемешивают 1 час при 0°, осадок отфильтровывают и промывают эфиром. Эфирный раствор

упаривают в вакууме, а остаток фракционируют. Получают 40,7 *г* (80%) 2-бром-2-нитроэтанола с т. кип. 95—97° (8 *мм*). Литературные данные [8]: т. кип. 113° (15 *мм*).

Для проведения реакции 2-бром-2-нитроэтанола с винилэтиловым эфиром к смеси 40 *г* 2-бром-2-нитроэтанола и 0,5 *мл* абсолютного эфира, насыщенного сухим хлористым водородом, прибавляют при перемешивании и температуре не выше 30° 30 *мл* винилэтилового эфира. После окончания экзотермической реакции смесь перемешивают 1 час при 50—60°. Смесь делят на две равные части. Одну половину реакционной массы разгоняют, получают 17,8 *г* (60%) этил-β-бром-β-нитроэтилацеталя ацетальдегида с т. кип. 85—86° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4790.

Для получения 1-бром-1-нитро-2-хлорэтана к смеси 22,3 *г* пятихлористого фосфора и 10 *мл* сухого бензола при перемешивании и температуре не выше 70° постепенно прибавляют вторую половину (предварительно отогнав в вакууме водоструйного насоса легкокипящие вещества) смеси, полученной в предыдущем опыте. Перемешивают 1 час при 50—60° и разгоняют. Получают 12,6 *г* (57%) 2-бром-2-нитро-1-хлорэтана с т. кип. 55—61° (8 *мм*); n_D^{20} 1,5023; d_4^{20} 1,5073. Найдено: С 13,60; 13,40; Н 1,62; 1,68; N 7,36; 7,27%. $C_2H_3BrClNO_2$. Вычислено С 12,73; Н 1,59; N 7,42%.

Реакция PCl_5 с н.бутил-β-нитроэтилацеталем ацетальдегида. К 10,2 *г* пятихлористого фосфора при перемешивании и температуре не выше 30° прибавляют 9 *г* н. бутил-β-нитроэтилацеталя ацетальдегида [т. кип. 98—101° (4 *мм*)] [1] в течение 10 мин., оставляют на ночь, а затем разгоняют. Вначале перегоняется хлористый бутил [1,8 *г*, т. кип. 45—50° (300—400 *мм*); n_D^{20} 1,3972]. При более сильном нагревании ($>80°$) смесь сильно вспенивается и начинает гнаться 1-хлор-2-нитроэтан [3,1 *г*. т. кип. 75—78° (20 *мм*)].

1-Хлор-1-нитропропан. К смеси 20 *г* пятихлористого фосфора и 15 *мл* сухого бензола постепенно при перемешивании прибавляют раствор 12 *г* неперегнанного этил-β-нитроизопропилацеталя ацетальдегида (получают из 10,5 *г* 1-нитропропанола-2 [1]) в 15 *мл* сухого бензола. Охлаждением удерживают температуру в смеси ниже 60. Смесь перемешивают 4 часа, оставляют на ночь и разгоняют. После двукратной разгонки получают 8,5 *г* (69%) 2-хлор-1-нитропропана с т. кип. 82—84° (30 *мм*); 70—72° (20 *мм*); n_D^{20} 1,4455; d_4^{20} 1,2262. Найдено: С 29,07; 29,33; Н 5,09; 5,00; Cl 28,38; 28,40%. $C_3H_6NO_2Cl$. Вычислено: С 29,15; Н 4,86; Cl 28,74%. Литературные данные [4]: т. кип. 56—58° (10 *мм*).

2-Хлор-3-нитробутан. К смеси 25 *г* пятихлористого фосфора и 15 *мл* сухого бензола прибавляют при перемешивании раствор 20,7 *г* неперегнанного этил-(α-метил-β-нитропропил) ацеталя ацетальдегида (получают из 12,5 *г* 3-нитробутанола-2) [1] с такой скоростью, чтобы температура смеси не поднималась выше 60°. Смесь перемешивают 1 час при 60° и разгоняют. После двукратной разгонки получают 7,8 *г* (53%) 2-хлор-3-нитробутана с т. кип. 68—72° (17 *мм*); n_D^{20} 1,4471; d_4^{20} 1,1829. Найдено: С 35,31; 35,21; Н 5,96; 6,00; Cl 26,48; 26,34%. $C_4H_8NO_2Cl$. Вычислено: С 34,91; Н 5,82; Cl 26,82%.

2-Хлор-3-нитро-3-метилбутан. 30 *мл* винилэтилового эфира прибавляют при перемешивании и 20—25° к смеси 16,2 *г* 3-нитро-3-метилбутанола-2. Реакционную массу перемешивают 1 час при 50—60° и делят на две равные части. Одну часть разгоняют, получают 10,5 *г* (85%) этил-(α, β-диметил-β-нитропропил) ацеталя ацетальдегида с т. кип. 94—97° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4310; d_4^{20} 1,0141. Найдено: С 52,31; 52,44; Н 9,28; 9,20%. $C_9H_{19}NO_4$. Вычислено: С 52,68; Н 9,20%.

От второй половины отгоняют легкокипящие вещества, остаток (12,5 *г*) растворяют в 15 *мл* сухого бензола и полученный раствор прибавляют к смеси 13 *г* пятихлористого фосфора и 20 *мл* сухого бензола при температуре не выше 60°. Перемешивают смесь 1 час при 50—60° и разгоняют.

После двукратной разгонки получают 3,8 *г* (41%) 2-хлор-3-нитро-3-метилбутана с т. кип. 58—62° (8 *мм*) n_D^{20} 1,4381. Найдено С 40,09; 40,19; Н 6,89; 6,90; Cl 23,82; 23,60%. $C_5H_{10}NO_2Cl$. Вычислено: С 39,73; Н 6,62; Cl 23,51%.

ВЫВОДЫ

Разработан новый способ синтеза β-хлорнитроалканов, заключающийся в действии пятихлористого фосфора на ацетали, полученные присоединением первичных β-нитроспиртов к винилалкиловым эфирам.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
17.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Новиков и Г. А. Швехгеймер, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., **1960**, 307.
2. F. Straus, H. Blankenhorn, Liebigs Ann. Chem. **415**, 232 (1918).
3. L. Henry, Bull. Acad. roy. Belgique (3), **37**, 162 (1899); Chem. Zbl. **1899**, 1, 1154.
4. O. V. Schickh, Герм. пат. 856889; Chem. Abstrs **52**, 9191 (1958).
5. L. Henry, Bull. Acad. roy. Belgique (3), **34**, 547 (1898); Chem. Zbl. **1898**, 1, 192.
6. М. И. Коновалов, Ж. русск. физ.-хим. о-ва **38**, 607 (1906).
7. R. Scholl, G. Matthaiopoulos, Ber. **29**, 1550 (1896).
8. R. Wilkendorf, M. Trenel, Ber. **56**, 611 (1923).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 11

В. Н. СЕТКИНА и Д. Н. КУРСАНОВ

РЕАКЦИИ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ВОДОРОДА ГАЛОИДНЫХ АЛКИЛОВ

СООБЩЕНИЕ 1. ВОДОРОДНЫЙ ОБМЕН ТРЕТИЧНОГО БУТИЛХЛОРИДА В БЕЗВОДНОЙ УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ В ПРИСУТСТВИИ АПРОТОННЫХ КИСЛОТ

Ранее мы уже сообщали [1], что методом дейтерообмена нам удалось установить, что трет.алкилгалогениды (хлориды, бромиды, йодиды) легко обменивают атомы водорода на дейтерий с безводной муравьиной, соляной и йодистоводородной кислотами, в то время как водородный обмен вторичных и первичных алкилгалогенидов в тех же условиях не идет. Было установлено также, что с дейтероуксусной кислотой при комнатной температуре трет. хлориды не вступают в реакцию водородного обмена, тогда как трет.бромиды в тех же условиях вступают в водородный обмен, но со значительно меньшей скоростью, чем с муравьиной кислотой. Мы высказали предположение, что реакция водородного обмена алкилгалогенидов является следствием их ионизации, зависящей от диэлектрической постоянной среды, природы атома галоида и строения алкильной группы.

В соответствии с такими представлениями можно было ожидать, что водородному обмену алкилгалогенидов должно способствовать присутствие в реакционной среде солей координационно-ненасыщенных металлов, как, например, $AlCl_3$, $FeCl_3$, $SnCl_4$ и др., которые благодаря электроноакцепторным свойствам содействуют гетеролизу связи C—Hal в алкил- и ацилгалогенидах. С целью проверки этого предположения мы провели исследование реакции водородного обмена трет. хлористого бутила в присутствии солей координационно-ненасыщенных металлов (апротонных или льюисовских кислот) — $FeCl_3$, $SbCl_5$, $ZnCl_2$, $HgCl_2$, $SnCl_4$, BF_3 в среде дейтероуксусной кислоты. Оказалось, что трет. хлористый бутил, практически не вступающий в реакцию водородного обмена с дейтероуксусной кислотой, обменивал все атомы водорода в присутствии каталитических количеств апротонных кислот, причем скорость водородного обмена хлористого алкила существенно зависела от природы этих кислот. Так, например, трет. хлористый бутил, не вступающий в водородный обмен с дейтероуксусной кислотой при 20°, медленно обменивался в присутствии сулемы и быстро обменивал все атомы водорода на дейтерий в присутствии того же молярного количества $FeCl_3$.

В табл. 1 приведены данные, показывающие влияние различных апротонных кислот на скорость водородного обмена трет. хлористого бутила в дейтероуксусной кислоте. Для сравнения в табл. 1 приведены также данные по водородному обмену в присутствии LiCl, обладающего лишь весьма слабо выраженной координационной ненасыщенностью и практически не являющегося льюисовской кислотой.

Таблица 1

Водородный обмен трет. хлористого бутила в уксусной кислоте * в присутствии апротонных кислот при 20°

Апротонная кислота	Молярные соотношения			Константы скорости водородного обмена $K \cdot 10^7$, $сек^{-1}$
	t-C_4H_9Cl	CH_3COOD	апротонная кислота	
Без катализатора	1	10	0	Обмена нет
$HgCl_2$	1	8,6	0,05	0,9
$FeCl_3$	1	10	0,052	102
$SbCl_5$	1	10	0,052	73
$SnCl_4$	1	10	0,053	24
BF_3**	1	10	0,05	Обмена практически нет
$ZnCl_2$	1	9,9	0,10	8,1
LiCl	1	10	0,05	Обмена нет

* Водородный обмен проводился в присутствии 1—2% уксусного ангидрида.

** При 40° в присутствии BF_3 0,22 моля на моль C_4H_9Cl удается наблюдать водородный обмен.

Из приведенных данных следует, что особенно сильное ускорение реакциям водородного обмена сообщают хлорное железо и пятихлористая сурьма. Наименьшей активностью обладает сулема. Существенно, что хлористый литий, имеющий лишь весьма слабовыраженную координационную ненасыщенность, не катализирует водородного обмена.

Для сопоставления активности различных апротонных кислот мы исследовали кинетику водородного обмена трет. хлористого бутила при нескольких температурах (20, 25, 30 и 40°), а также с различным количеством катализаторов. Результаты представлены в табл. 2. Оказалось, что с повышением температуры до 30—40° становится заметным водородный обмен трет. хлористого бутила даже в отсутствие катализатора (опыт 1, табл. 2), однако скорость этой реакции очень мала.

Таблица 2

Водородный обмен трет. хлористого бутила в дейтероуксусной кислоте в присутствии апротонных кислот

Номер опыта	Катализатор	Константы скорости водородного обмена* $K \cdot 10^7$, $сек^{-1}$				Энергия активации, *ккал/М*
		20°	25°	30°	40°	
	Молярные соотношения C_4H_9Cl: CH_3COOH: : катализатор=1 : 10 : 0,5					
1	Без катализатора	Обмена нет	0,06	0,8	1,6	57
2	$FeCl_3$	102	177	294	618	17
3	$SbCl_5$	73	106	235	417	21
4	$SnCl_4$	24	44	88	260	22
5	$HgCl_2$	0,9	1,6	3,7	13,6	27
	Молярные соотношения компонентов=1 : 10 : 0,1					
6	$FeCl_3$	186	349	713	2170	25
7	$SbCl_5$	151	311	717	1590	25
8	$SnCl_4$	40	59	123	382	24
9	$ZnCl_2$	8	16,5	28,5	109	26

* Константы скорости водородного обмена взяты средние из 4—6 определений.

При всех исследованных температурах наибольшую активность проявляли $FeCl_3$ и $SbCl_5$, наименьшую — $HgCl_2$, а $ZnCl_2$ и $SnCl_4$ заняли промежуточное положение.

Мы сопоставили значения констант скорости водородного обмена трет. хлористого бутила в присутствии различных апротонных кислот, при одних и тех же молярных соотношениях компонентов, получив данные относительной активности этих кислот. В табл. 3 приведены величины относительных активностей исследованных апротонных кислот, взятых в количестве 5 мол. % от количества хлорида. Значение константы скорости водородного обмена трет. хлористого бутила в присутствии сулемы условно принято за единицу. В табл. 4 даны величины относительной активности апротонных кислот, взятых в реакцию в количестве 10 мол. % от веса хлорида. В этом случае за единицу принято значение константы скорости водородного обмена трет. хлористого бутила в присутствии $ZnCl_2$. Опыты с сулемой в таких условиях не ставились из-за ограниченной растворимости сулемы в безводной уксусной кислоте.

Таблица 3

Относительная активность апротонных кислот в реакциях водородного обмена трет. хлористого бутила в уксусной кислоте

(молярные соотношения хлорид: :CH_3COOH : $MeCl_x$=1 : 10 : 0,05)

Апротонная кислота	Относительные величины констант скорости водородного обмена K_{MeCl_x}/K_{HgCl_2}			Среднее значение K_{MeCl_x}/K_{HgCl_2}
	20°	25°	30°	
$HgCl_2$	1	1	1	1
$ZnCl_2$	5	8	7	7
$SnCl_4$	27	28	31	29
$SbCl_5$	81	76	82	80
$FeCl_3$	114	125	103	114

Из данных табл. 3 и 4 следует, что величины относительных активностей различных апротонных кислот сохраняются приблизительно постоянными в температурном интервале от 20 до 30° для обеих изученных концентраций.

На основании полученных данных исследованные апротонные кислоты можно расположить по их влиянию на скорость водородного обмена трет. хлористого бутила в следующий ряд: $FeCl_3 > SbCl_5 > SnCl_4 > ZnCl_2 > HgCl_2 > BF_3$. Относительная активность их может быть соответственно выражена следующими числовыми значениями: 114 : 80 : 29 : 7 : 1 ≪ 1 для концентрации 5 мол. % от веса хлористого бутила. Наши данные об активности ряда апротонных кислот в реакции водородного обмена трет.хлористого бутила согласуются с данными Янсена и Броуна [2], исследовавших кинетику бензоилирования производных бензола в присутствии катализаторов Фриделя и Крафтса. Авторы установили, что различные катализаторы Фриделя и Крафтса располагаются в следующий ряд по их активности в реакции бензоилирования: $SbCl_5 > FeCl_3 > GaCl_3 > AlCl_3 > SnCl_4 > BCl_3$. Таким образом, полученные данные о реакции водородного обмена трет.бутилхлорида в присутствии апротонных кислот, в совокупности с литературными данными, находятся в соответствии с представлением, что водородный обмен трет. бутилхлорида обусловлен гетеролизом связи углерод — хлор и образованием ионов карбония.

Таблица 4

Относительная активность апротонных кислот

($MeCl_x$—10 мол. % от веса t-C_4H_9Cl)

$MeCl_x$	K_{MeCl_x}/K_{ZnCl_2}			Среднее значение K_{MeCl_x}/K_{ZnCl_2}
	20°	25°	30°	
$ZnCl_2$	1	1	1	1
$SnCl_4$	5	4	5	5
$SbCl_5$	19	19	26	21
$FeCl_3$	24	22	26	24

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ *

В качестве исходных веществ применялись: трет. хлористый бутил с т. кип. 51°; n_D^{20} 1,3852; d_4^{20} 0,8439, получен из трет. бутилового спирта обработкой соляной кислотой. Дейтероуксусная кислота получена разложением уксусного ангидрида водой, обогащенной окисью дейтерия. Для опытов по водородному обмену мы использовали кислоту, содержащую 1—2% уксусного ангидрида. В отдельных опытах применяли кислоту, содержащую 5% уксусного ангидрида. В своих исследованиях мы использовали в качестве апротонных кислот х. ч. хлориды металлов — $FeCl_3$, $SnCl_4$, $SbCl_5$, $HgCl_2$, $ZnCl_2$. $SnCl_4$ и $SbCl_5$ дополнительно очищали перегонкой в вакууме в атмосфере азота. $ZnCl_2$ расплавляли для освобождения от следов влаги и расплавленную соль выливали в уксусную кислоту, содержащую избыток уксусного ангидрида. Х. ч. $FeCl_3$ и $HgCl_2$ дополнительной очистке не подвергались.

Опыты по водородному обмену трет. бутилхлорида проводили в среде дейтероуксусной кислоты, содержащей 1—2% уксусного ангидрида. Навески апротонных кислот вносили в уксусную кислоту в атмосфере сухого азота, в специальной камере, после чего раствор помещали в термостат. Прибавление хлористого бутила в реакционную смесь и отбор проб также проводили в атмосфере сухого азота. Хлористый бутил выделяли из отобранных проб отгонкой в вакууме при температуре данного опыта. Время отгонки (2—3 мин.) учитывали в кинетических расчетах. В некоторых опытах хлорид выделяли из реакционной смеси выливанием пробы в ледяную воду. В обоих случаях получались близкие результаты. Так как все кинетические опыты проводились в близких условиях, то мы ограничимся описанием лишь двух типичных случаев.

Водородный обмен трет.хлористого бутила в уксусной кислоте в присутствии $FeCl_3$. 1,47 *г* (9,1 *мМ*) $FeCl_3$ растворяли в 53,53 *г* (892,1 *мМ*) дейтероуксусной кислоты (9680 γ/*мл*), содержащей 5,4% уксусного ангидрида. Раствор помещали в термостат при 30,2° и добавляли в него 8,35 *г* (90,3 *мМ*) трет. хлористого бутила. Через каждые 10 мин. из реакционной смеси отбирали пробы объемом 12—15 *мл*, из которых хлористый бутил выделялся отгонкой в вакууме при 30°. Хлорид обрабатывали 2—3%-ным раствором поташа, промывали водой, сушили $CaCl_2$, перегоняли и определяли константы. Содержание дейтерия определяли капельным методом. Получены следующие результаты:

Номер проб	Время, мин.	ИПВС* хлорида, γ/*мл*: рассчитанная	ИПВС* хлорида, γ/*мл*: найденная	$K \cdot 10^5$ сек$^{-1}$	Среднее значение $K \cdot 10^5$ сек$^{-1}$
1	11	5050	235	7,20	7,13 (для проб 1—3)
2	20	5050	414	7,12	
3	30	5050	605	7,08	
4	41	5050	765	6,67	

* ИПВС—избыточная плотность воды сожжения.

Водородный обмен трет.хлористого бутила в уксусной кислоте в присутствии $SnCl_4$. 2,56 *г* (9,8 *мМ*) $SnCl_4$ растворяли в 59,45 *г* (991 *мМ*) дейтероуксусной кислоты (11210 γ/*мл*.) Раствор помещали в термостат при 20° и добавляли в него 8,59 *г* (94 *мМ*) трет.хлористого бутила. Пробы выливали в ледяную воду и слой хлорида очищали так же, как и в опыте с $FeCl_3$. Получены следующие результаты:

* В работе принимали участие лаборанты А. Н. Астахова и Л. Е. Андреева.

Номер проб	Время, мин.	ИПВС хлорида, γ/мл		$K\cdot10^6$ сек.$^{-1}$
		рассчитанная	найденная	
1	120	6049	168	3,89
2	240	6049	330	3,89
3	360	6049	443	3,43
4	480	6049	738	4,51

Необходимо отметить, что в отдельных опытах (главным образом с активными катализаторами, при температурах 30—40°) было замечено монотонное уменьшение значений констант скорости водородного обмена. Нам удалось установить, что это явление обусловлено накоплением в реакционной среде бутилацетата. Кроме того, было установлено, что $FeCl_3$ постепенно реагирует с уксусной кислотой с образованием нерастворимого комплекса, отвечающего следующему составу: $CH_3COOH \cdot FeCl(OH)(OCOCH_3)$. По-видимому, $SbCl_5$ реагирует аналогичным образом. Чтобы уменьшить погрешности, мы проводили изучение водородного обмена хлорида на начальных стадиях реакции, когда конкурирующие процессы (образование ацетата и изменение катализатора) практически не имеют значения. В таких случаях, однако, нам пришлось работать с довольно большими избыточными утяжеленностями уксусной кислоты (10—12 000 γ/мл), чтобы уменьшить возможные ошибки при измерениях изотопного состава воды сожжения хлорида. Кроме того, мы проводили в этих случаях несколько параллельных опытов и вычисляли среднее значение констант скорости водородного обмена.

ВЫВОДЫ

1. Трет.хлористый бутил вступает в реакцию водородного обмена с безводной дейтероуксусной кислотой в присутствии солей координационно-ненасыщенных металлов: $FeCl_3$, $SbCl_5$, $SnCl_4$, $ZnCl_2$, $HgCl_2$. В отсутствие апротонных кислот в той же среде водородного обмена не наблюдается.

2. Кинетические исследования показали, что скорость обмена существенно зависит от природы апротонной кислоты. По их влиянию на скорость водородного обмена апротонные кислоты располагаются в следующий ряд: $FeCl_3 \simeq SbCl_5 > SnCl_4 > ZnCl_2 > HgCl_2 > BF_3$.

3. Высказано мнение, что причиной описанного действия апротонных кислот является их содействие гетеролизу связи углерод — хлор, и что водородный обмен в этих случаях связан с образованием ионов карбония.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
24.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Н. Курсанов, Е. В. Быкова и В. Н. Сеткина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 809; В. Н. Сеткина и Д. Н. Курсанов, Докл. АН СССР **120**, 801 (1958); Д. Н. Курсанов, Е. В. Быкова и В. Н. Сеткина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 2007.
2. F. R. Jensen, H. C. Brown, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 3039 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 11

Я. Т. ЭЙДУС и *Б. К. НЕФЕДОВ*

О КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОКОНДЕНСАЦИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА С ОЛЕФИНАМИ И ИХ ГИДРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОКИСИ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА

СООБЩЕНИЕ 29. ОБ ОТНОШЕНИИ 2,4,4-ТРИМЕТИЛПЕНТЕНА-1 К ГИДРОКОНДЕНСАЦИОННОМУ КАТАЛИЗУ

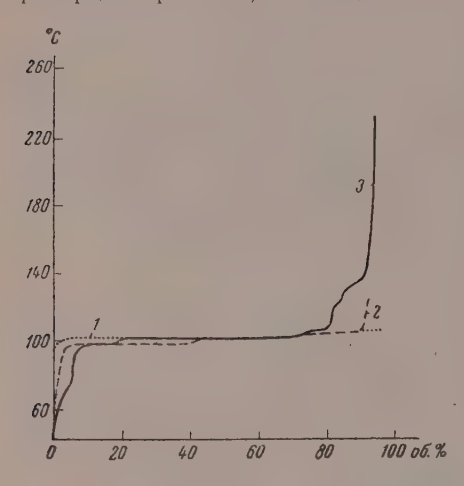
При исследовании отношения триметилэтилена и тетраметилэтилена к реакции каталитической гидроконденсации с окисью углерода было показано, что в отличие от α-олефинов нормального строения эти разветвленные олефины реагируют с трудом, вступая в реакцию всего лишь на 5—10%; причем 35—50% исходного олефина гидрируется соответственно в изопентан или 2,3-диметилбутан [1]. Из разветвленных α-олефинов до сих пор были исследованы в реакции гидроконденсации с СО только изобутилен [2, 3] и изопропилэтилен [4]. Оба олефина вели себя в этих условиях по-разному. Изопропилэтилен оказался малоактивным и вступал в реакцию на 10%. Он гидрировался в изопентан на 20% и примерно на 4% изомеризовался в триметилэтилен и отчасти в метилэтилэтилен. В отличие от изопропилэтилена изобутилен реагировал активно, причем общий выход жидких продуктов реакции доходил до 50—60% от исходного изобутилена. Изобутилен в смеси с водородом претерпевал в некоторой степени гидрополимеризацию и в отсутствие окиси углерода; при добавлении окиси углерода к изобутилен-водородным смесям наблюдалось резкое повышение выхода жидких продуктов реакции.

В настоящей работе ставилось целью исследовать отношение к реакции гидроконденсации с СО димера изобутилена-2,4,4-триметилпентена-1. Как обычно, сначала было изучено поведение одного олефина, затем его смесей с водородом [5] и, наконец, тройных смесей C_8H_{16}—H_2—CO.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура и методика проведения опытов не отличались от описанных ранее [1—5]. Исходный 2,4,4-триметилпентен-1 синтезировался по Бутлерову [6] полимеризацией изобутилена под действием 63%-ной серной кислоты и после промывки 5%-ным водным раствором соды и водой и сушки над прокаленным поташом кипятился над металлическим натрием, а затем фракционировался на колонке с насадкой из медных треугольных витков эффективностью 40 теоретических тарелок. Отбиралась фракция с т. кип. 101—102° (760 *мм*), имевшая n_D^{20} 1,4100; d_4^{20} 0,7158. Литературные данные для 2,4,4-триметилпентена-1 [7]: т. кип. 101,36°; n_D^{20} 1,4086; d_4^{20} 0,7150. В работе применялись два образца катализатора Co — глина, каждый из которых загружался в реакционную стеклянную трубку (диаметром 10 *мм*) в количестве 30 *мл* и перед каждым опытом регенерировался электролитическим водоро-

дом при 430° в течение 5 час. Все опыты длительностью 10—20 час. каждый проводились при атмосферном давлении и температуре 190°. Диизобутилен подавался в реакционную трубку из автоматической бюретки. Жидкие катализаты от каждого опыта после сушки разгонялись на упомянутой колонке. Отбирались фракции с температурой кипения: 1) ниже 98° — продукты гидрокрекинга и молекулярного диспропорционирования, кипящие ниже изооктана и диизобутилена; 2) 98—101°, 101—102° и 102—105° — 2,4,4-триметилпентены и 2,2,4-триметилпентан; 3) 105—125° — изомерные углеводороды C_8 и, наконец, 4) остаток, кипящий выше 125° и состоящий из продуктов молекулярного диспропорционирования и гидроконденсации, кипящих выше диизобутилена и его изомеров. Для определения конца кипения остатки перегонялись из колбочки Вюрца. Условия проведения опытов и полученные результаты приведены в табл. 1—2 и на фиг. 1.



Кривые разгонок катализатов
1 — опыт 1; 2 — опыт 2; 3 — опыт 8

Опыты с C_8H_{16}. В опыте 1, проведенном с 2,4,4-триметилпентеном-1 в отсутствие H_2 и CO, получен катализат, выкипавший в основном в интервале 101—104°. Фракция с т. кип. 98—101°, составлявшая 4,3% и имевшая n_D^{20} 1,4064, свидетельствует о наличии в катализате небольших количеств (не более 0,5%) изооктана, образование которого, по-видимому, обязано гидрированию исходного олефина водородом, оставшимся на поверхности катализатора после его восстановления. Из констант катализата (табл. 2) видно, что в нем содержится 2,4,4-триметилпентен-2 (~15%), образовавшийся изомеризацией исходного 2,4,4-триметилпентена-1. Непосредственно выделена фракция 2,4,4-триметилпентена-2 с т. кип. 104—105°, n_D^{20} 1,4170 в коли-

Таблица 1

Номер		Пропущено			Исходная парогазовая смесь				Собрано		Состав конечного газа		
						состав, об. %					об. %		
контакта	опыта	C_8H_{16}, мл	H_2, л НТД	CO, л НТД	объемная скорость, час$^{-1}$	C_8H_{16}	H_2	CO	жидкого катализата, мл	конечного катализата, л НТД	H	C_nH_{2n+2}	CO
1	1	96	0,0	0,0	45	100	0,0	0,0	96	0,2	—	—	—
1	2	83	7,5	0,0	74	60,8	39,2	0,0	83	1,5	94,3	5,7	0,0
1	3	89	22,2	0,0	116	36,0	64,0	0,0	89	12,3	87,8	12,2	0,0
2	4	80	16,3	0,0	92	41,6	58,4	0,0	79	5,9	64,0	34,8	0,0
2	5	39	47,2	0,0	109	10,3	89,7	0,0	35	45,6	89,5	10,2	0,0
2	6	51	100,8	0,0	172	6,9	93,1	0,0	49	95,0	99,4	0,0	0,0
1	7	91	11,8	2,2	89	48,5	43,5	8,0	91	7,5	92,0	0,0	7,0
1	8	88	9,4	1,5	77	53,6	40,0	6,4	88	3,6	90,8	2,0	7,2
1	9	53	7,4	0,9	53	47,0	46,5	5,5	53	1,5	93,0	0,4	0,2
2	10	88	18,6	3,0	103	37,7	56,3	9,0	83	8,3	69,6	24,0	6,0

Таблица 2

Номер опыта	Свойства жидких катализатов: начало кипения, °C	конец кипения, °C	d_4^{20}	n_D^{20}	бромное число	содержание непредельных, %	Состав жидких катализатов, об. %: углеводороды C_5—C_7 фр. < 98°	диизобутилен + + изооктан фр. 98—105°	изомерные C_8 фр. 105—125°	C_9 и выше фр. > 125
1	98	105	0,7162	1,4110	—	—	0,0	100	—	0,0
2	60	127	0,7062	1,4019	81,7	57	4,6	85,9	7,7	0,0
3	45	241	0,6983	1,3952	19,7	14	15,4	70,6	4,7	5,0
4	45	253	0,6928	1,3936	18,1	12,5	16,0	66,2	7,7	5,5
5	39,5	249	0,6900	1,3915	2,2	1,5	18,7	70,0	4,6	4,4
6	40	—	0,6895	1,3928	0,0	0,0	17,5	73,0	4,0	4,0
7	60	232	0,7135	1,4079	122,5	87,0	9,1	81,7	3,1	3,2
8	48	234	0,7125	1,4059	87,0	61,5	8,2	74,0	4,3	10,0
9	46,5	242	0,7053	1,4019	72,0	51,3	14,0	66,6	7,2	10,8
10	43,5	242	0,7063	1,4039	113,6	82,5	11,1	71,4	7,1	5,4

честве 4% от полученного катализата. В условиях опыта 1 не наблюдалось ни крекинга, ни деполимеризации диизобутилена в изобутилен.

Опыты со смесями C_8H_{16}—H_2 (опыты 2—6) проводились при варьировании содержания H_2 в исходной парогазовой смеси в широких пределах от 39 до 93%. Основной реакцией было гидрирование исходного 2, 4, 4-триметилпентена-1 в 2, 2, 4-триметилпентан. Полнота гидрирования зависела от избытка H_2, вследствие чего содержание непредельных углеводородов в катализатах колебалось от 0 до 57% (табл. 2). Однако концентрация H_2 в исходной парогазовой смеси оказывала влияние и на протекание реакций гидрокрекинга и молекулярного диспропорционирования. Действительно, в опыте 2 при избытке диизобутилена над H_2 фракция C_5—C_7 (n_D^{20} 1,3854, d_4^{20} 0,6756) составляла ~5% и не содержала углеводородов C_5, что видно из температуры начала кипения катализата. Углеводородов C_9 и выше вовсе не образовывалось. С повышением содержания H_2 до 64% и выше выход фракции C_5 — C_7 повысился до 15,5% и не превышал 19% при отношении H_2/C_8H_{16}, равном 13,5 (опыт 6). Этот результат имеет самостоятельный интерес в отношении механизма наблюдаемой нами ранее реакции деструктивной гидрополимеризации изобутилена, так как он показывает [5], что в этой реакции образование 2, 4, 4-триметилпентена не является промежуточной стадией. С увеличением концентрации водорода в исходной парогазовой смеси (опыты 3 — 6) происходит падение температуры начала кипения катализатов до 39,5°, что указывает на образование углеводородов C_5, и повышение конца кипения катализатов до 240 — 250°. Выход углеводородов C_9 и выше не превышал 5,5%. Остатки, содержавшие эти углеводороды, имели в опыте 4: n_D^{20} 1,4170 и d_4^{20} 0,7317; в опыте 6: n_D^{20} 1,4115, d_4^{20} 0,7304. Что касается изомерных углеводородов C_8, то их содержание в катализатах составляло 4 — 7,7%.

Опыты со смесями C_8H_{16} — H_2 — CO (опыты 7 — 10) проводились при содержании CO в исходной парогазовой смеси 5,5 — 9% и отношении H_2/C_8H_{16} 0,74 — 1,5. Для того, чтобы оценить влияние добавки CO, к смеси C_8H_{16}—H_2, следует сравнить между собой результаты опытов 2 и 8, проведенных на одном образце контакта при близких значениях отношения H_2/C_8H_{16} (0,64 и 0,74) и объемной скорости (74 и 77 час$^{-1}$). Из этого сравнения видно, что добавка CO к C_8H_{16} — H_2-смеси в количестве 6,4% приводит к появлению в катализате углеводородов C_9 и выше (фракция с т. кип. выше 125°, n_D^{20} 1,4160, d_4^{20} 0,7389) с концом кипения 234° в количестве 10%. Фракция углеводородов C_5 — C_7 (n_D^{20} 1,3872, n_4^{20} 0,6763) возросла с 4,6 до 8,2%, причем начало кипения понизилось с 60 до 48°. Понижение содержания CO до 5,5% (опыт 9) привело к росту выхода фракции продуктов

гидроконденсации (конец кипения 242°; n_D^{20} 1,4130, d_4^{20} 0,7324) до 10,8% и фракции углеводородов C_5 — C_7 (n_D^{20} 1,3852, d_4^{20} 0,6772) до 14% в катализате. Повышение концентрации CO до 8—9% (опыты 7 и 10) полностью приостанавливало реакцию гидроконденсации, а выход углеводородов C_9 и выше был такой же, как в аналогичных условиях в отсутствие CO в исходной парогазовой смеси, что видно из сравнения результатов опытов 4 и 10, проведенных на одном образце катализатора в сравнимых условиях. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что добавка CO и повышение ее содержания в исходной смеси способствуют ослаблению процесса гидрирования 2, 4, 4-триметилпентена-1 до 2,2,4-триметилпентана, но не сказывается сильно на протекании реакции гидрокрекинга. Действительно, при сравнении опытов 2 и 8, а также 7 и 8 видно, что содержание непредельных в катализате повышается, а выход углеводородов C_5 — C_7 мало изменяется при введении в исходную смесь CO и повышении концентрации последней.

Из полученных результатов видно, что при 190° и атмосферном давлении на катализаторе Co — глина 2,4,4-триметилпентен-1 в отсутствие H_2 и CO мало изменяется. Частично происходит смещение двойной связи с изомеризацией в 2,4,4-триметилпентен-2.

В смесях с H_2 2,4,4-триметилпентен-1 гидрируется до 2,2,4-триметилпентана, причем полнота гидрирования зависит от избытка H_2 в исходной парогазовой смеси. Одновременно происходит гидрокрекинг и реакция диспропорционирования по молекулярному весу [8]. Когда в исходной смеси преобладает олефин, эти реакции протекают в незначительной степени: содержание в катализате углеводородов C_5—C_7 не превышает 5%, а C_9 и выше — 5,5%. При избытке H_2 выход углеводородов C_5—C_7 возрастает, но не превышает 19% даже при отношении $H_2/C_8H_{16}=13,5$. Продукты скелетной изомеризации получаются с выходом не более 7—8%. При добавлении CO к исходной смеси C_8H_{16}—H_2 происходит гидроконденсация CO с диизобутиленом, протекающая на ~10% при содержании CO 5—6% в исходной парогазовой смеси. Одновременно происходит гидрирование исходного олефина до изооктана на 40—50%. Выход углеводородов C_5—C_7 составляет 10—14%. С повышением содержания CO до 8—9% в исходной смеси гидроконденсация вовсе не идет, а гидрирование протекает всего лишь на 15—20%; выход жидких продуктов крекинга составляет 10%.

ВЫВОДЫ

1. При пропускании над катализатором Co — глина при 190° и атмосферном давлении эквимолекулярной смеси 2,4,4-триметилпентена-1 и водорода, содержащей 5—6% CO, протекает гидроконденсация исходного олефина с окисью углерода на ~10%; параллельно протекают реакции гидрирования (основная реакция), гидрокрекинга, молекулярного диспропорционирования и изомеризации.

2. Увеличение концентрации CO до 8—9% приводит к затуханию реакции гидроконденсации и ослаблению реакции гидрирования и мало влияет на протекание процесса гидрокрекинга.

3. В отсутствие CO в широком интервале отношений H_2/C_8H_{16} основной реакцией является гидрирование диизобутилена. Реакции гидрокрекинга, молекулярного диспропорционирования и изомеризации протекают в небольшой степени.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
22.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий и А. П. Мещеряков, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1954**, 149.
2. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий и М. И. Батуев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1952**, 978.
3. Я. Т. Эйдус и Б. К. Нефедов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1960**, 349.
4. Я. Т. Эйдус и Н. И. Ершов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1959**, 1312.
5. Я. Т. Эйдус и Б. К. Нефедов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1960**, 125.
6. А. М. Бутлеров, ЖРФХО **9**, 38 (1877).
7. Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов, жидких топлив и масел, Гостоптехиздат, М.— Л., 1953.
8. Я. Т. Эйдус и Н. И. Ершов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1959**, 1655.

1960, № 11

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. П. МЕЩЕРЯКОВ и В. Г. ГЛУХОВЦЕВ

ВИНИЛОВЫЕ ЭФИРЫ МЕТИЛ-И ДИМЕТИЛЦИКЛОПРОПИЛКАРБИНОЛОВ

Виниловые эфиры, содержащие циклопропильную группу, представляют несомненный интерес для изучения взаимного влияния атомов, образующих молекулу, и для исследования их полимеризации.

Нами были синтезированы простые виниловые эфиры метил- и диметилциклопропилкарбинолов по методу Фаворского — Шостаковского [1] и затем прогидрированы до соответствующих этиловых эфиров:

$$\begin{matrix}H_2C\\|\\H_2C\end{matrix}\!\!>\!CH\underset{H}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}\!-\!OH + HC\equiv CH \xrightarrow[150-160^\circ]{KOH} \begin{matrix}H_2C\\|\\H_2C\end{matrix}\!\!>\!CH\!-\!\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}\!-\!OCH=CH_2 \xrightarrow{H_2;Ni\ Ренея}$$

$$\rightarrow \begin{matrix}H_2C\\|\\H_2C\end{matrix}\!\!>\!CH\underset{H}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}\!-\!OCH_2CH_3$$

$$\begin{matrix}H_2C\\|\\H_2C\end{matrix}\!\!>\!CH\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}\!-\!OH + HC\equiv CH \xrightarrow[150-160^\circ]{KOH} \begin{matrix}H_2C\\|\\H_2C\end{matrix}\!\!>\!CH\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}\!-\!OCH=CH_2 \xrightarrow[Ni\ Ренея]{H_2}$$

$$\rightarrow \begin{matrix}H_2C\\|\\H_2C\end{matrix}\!\!>\!CH\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}\!-\!OCH_2CH_3$$

Строение полученных виниловых эфиров было подтверждено данными элементарного анализа, спектрами комбинационного рассеяния света, а также спектрами их гидрюров. Наличие во всех спектрах КРС интенсивных частот в областях 11[illegible]—1200 и 3007—3010 $см^{-1}$ указывает на то, что во всех полученных соединениях сохранилось циклопропановое кольцо. В спектрах КРС простых винилалкиловых эфиров вышеуказанные частоты отсутствуют [2]. Простые винилалкиловые эфиры имеют в своем спектре триплет частот валентного колебания двойной связи в области 1610, 1640 и 1650 $см^{-1}$, что было объяснено наличием ротационной изомерии и Ферми-резонансом у исследованных эфиров [2]. В спектре винилового эфира метилциклопропилкарбинола также имеется триплет частот. Спектр винилового эфира диметилциклопропилкарбинола содержит лишь дуплет частот, что связано, вероятно, с отсутствием поворотных изомеров у этого эфира. Наличие частот двойной связи в виниловых эфирах циклопропанового ряда и отсутствие их в гидрюрах эфиров указывает на то, что двойная связь виниловых эфиров полностью прореагировала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный метилциклопропилкетон был получен по описанной нами методике [3] и затем восстановлен до метилциклопропилкарбинола над никелевым катализатором [4].

Диметилциклопропилкарбинол. К CH_3MgCl, полученному из [illegible] г магния в 1 л эфира было добавлено за 2 часа при перемешивании и охлаждении льдом [illegible] г метилциклопропилкетона. Перемешивание было продолжено в течение 1 час. при комнатной температуре. Затем содержимое колбы, после отгонки эфира, нагревалось 1[illegible] час. на водяной бане при 60—70° и после возврата отогнанного эфира разлагалось водой и разбавленной

[illegible] кислотой. [illegible] ... Литературные данные [illegible]

Виниловый эфир метилциклопропилкарбинола [illegible] метилциклопропилкарбинола с т. кип. 115 (746 *мм*), [illegible]

[illegible] 2970 (3ш); 3010 (10ш); 3075 (5ш).

[illegible] метилциклопропилкарбинола был получен [illegible] с т. кип. 111° (741 *мм*) n_D^{20} 1.4065; d_4^{20} 0,8121; найдено *MR* 34.57; вычислено *MR* 34.89.

[illegible]

Виниловый эфир диметилциклопропилкарбинола [illegible] диметилциклопропилкарбинола с т. кип. 133,8° (761 *мм*); [illegible] вычислено *MR* 39.06; выход 25%, в расчете [illegible] 11.24%. $C_9H_{14}O$. Вычислено: C 76.13; H 11.18%.

[illegible] 2970 (7); 3008 (9); 3075 (5ш)

После гидрирования винилового эфира [illegible], которое протекало в два раза медленнее, чем [illegible] винилового эфира метилциклопропилкарбинола, [illegible]

[illegible] авторы выражают благодарность.

ВЫВОДЫ

[illegible]

[illegible]

[illegible]

1. [illegible]
2. [illegible] Изв. АН СССР Отд. хим. н. 1947, 123.
3. [illegible] Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, [illegible]
4. [illegible] Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 2237.
5. R. V. [illegible] J. Amer. Chem. Soc. 71, 172 (1949).

З. И. КУЗНЕЦОВА и В. И. ИВАНОВ

О ВЛИЯНИИ СНО-ГРУПП В МОЛЕКУЛЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА УСТОЙЧИВОСТЬ АЦЕТАЛЬНОЙ СВЯЗИ В КИСЛОЙ СРЕДЕ НА МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

В наших прежних работах отмечалось, что фрагменты типа (I) (т. е. глюкозные остатки, окисленные у C_2 и C_3 до СНО-групп) появляются в молекуле целлюлозы при обработке ее рядом окислителей [1], а также не исключена возможность существования их в образцах так называемой нативной целлюлозы [2]. Из немногочисленных данных, рассматривающих поведение оксицеллюлоз, имеющих фрагменты типа (I), следует, что они довольно устойчивы к воздействию разбавленных растворов кислот при комнатной температуре [3] и менее устойчивы к воздействию этих кислот при повышенных температурах, но в том и другом случаях они менее прочны, чем целлюлозы, не имеющие фрагментов (I) [4]. Одним из объяснений такого поведения рассмотренных выше оксицеллюлоз может быть ослабление глюкозидной связи в оксицеллюлозах под влиянием СНО-групп у C_2 и C_3. Исследование этого вопроса методом сравнительного гидролиза непосредственно на окисленных и неокисленных целлюлозах осложняется наличием надмолекулярной структуры в связи с протеканием реакции гидролиза в гетерогенной среде. Исследование этого вопроса на модельных соединениях снимает вопрос о влиянии надмолекулярной структуры.

В данной работе излагаются сравнительные результаты, полученные при изучении скорости гидролиза водной соляной кислотой, модели окисленной целлюлозы, имеющей фрагменты (I), и модели неокисленной целлюлозы. Полученные результаты показывают, что соединение (II) гидролизуется быстрее, чем соединение (III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве модели окисленной целлюлозы, имеющей фрагменты типа (I), был получен D'-метокси-D-оксиметилдигликолевый альдегид (II), а в качестве модели неокисленной целлюлозы — α-метилглюкозид (III). Гидролиз соединений (II) и (III) проводился в водном растворе 1 N HCl при 60 и 80° в термостате, работающем с точностью ±0,5°. Степень гидролиза α-метилглюкозида определялась по количеству альдегидных групп, образующихся при гидролитическом расщеплении, йодометрическим методом [5]. Гидролиз соединения (II) протекал по схеме I:

И в этом случае степень гидролиза определялась по увеличению альдегидных групп в результате образования глицеринового альдегида и глиоксаля. Альдегидные группы определялись также йодометрическим методом в щелочной среде [6].

Полученные данные показывают, что D'-метокси-D-оксиметилдигликолевый альдегид гидролизуется 1 N HCl при 60° в 14 раз быстрее, чем α-метилглюкозид, а при 80° в 8 раз (табл. 1 и 2).

Механизм кислого гидролиза соединения (II) может быть изображен:

Согласно этой схеме лимитирующей стадией [7] является гидролитический распад «моментально» образующегося оксониевого иона (*a*) с образованием карбониевого иона (*b*), который, присоединяя (быстро) молекулу воды, дает конечные продукты гидролиза (*c*) и (*d*).

Таблица 1

Гидролиз D'-метокси-D-оксиметилдигликолевого альдегида 1N HCl при 60°

Время гидролиза, час.	Степень гидролиза, %	$K^{*}_{II}10^{-5}$ сек$^{-1}$	$\frac{K_{II}}{K_{III}}$	Примечание
2	27,39	4,45		
3	37,96	4,44	14	
4	42,25	3,91		$K_{III}=0,28 \cdot 10^{-5}$ сек$^{-1}$
6	52,40	3,43		
	Среднее	4,05**		

Таблица 2

Гидролиз D'-метокси-D-оксиметилдигликолевого альдегида 1N HCl при 80°

Время гидролиза, мин.	Степень гидролиза, %	$K_{II}10^{-4}$ сек$^{-1}$	$\frac{K_{II}}{K_{III}}$	Примечание
10	15,64	2,84		
15	18,55	2,28		
30	28,15	1,84		$K_{III}=0,24 \cdot 10^{-4}$ сек$^{-1}$
60	47,75	1,87	8	
120	52,76	1,04		
	Среднее	1,97**		

* K — константы скорости гидролиза рассматриваемых соединений.

** Уменьшение константы скорости гидролиза связано с изменением при этом продуктов гидролиза, в частности — глиоксаля.

Так как ацетальная связь в (II) гидролизуется быстрее, чем (III) (см. табл. 1 и 2), то, следовательно, введение в α-положение к этой связи СНО-группы создает более благоприятные условия для гидролитического расщепления, образующегося оксониевого иона (*a*). Из нашей прежней работы [5] следует, что подобное влияние оказывают СООН-группы, а из работ других авторов [8] CH_2OH-группы у C_2 и C_4 соответствующих производных α-метилглюкозида. Поскольку расщепление связи $C—OCH_3$ должно дать ион карбония (*b*), то, согласно вицинальному эффекту, чем большим — I-эффектом обладает левая часть молекулы, тем прочнее будет ацетальная связь $C—OCH_3$. Следовательно, неокисленное звено α-метилглюкозида (III) обладает большим — I-эффектом, чем окисленное пирановое звено с СООН-, СНО- и CH_2OH-группами у C_2 и C_4.

Появление в молекуле целлюлозы разомкнутых пирановых звеньев с СООН-, СНО- и CH_2OH-группами у C_2 и C_3 может быть одной из причин существования в ней более слабых мест по отношению к кислому гидролизу.

ВЫВОДЫ

1. Исследование сравнительного гидролиза D'-метокси-D-оксиметилдигликолевого альдегида и α-метилглюкозида показало, что СНО-группа в α-положении к ацетальной связи ослабляет ее устойчивость в кислой среде.
2. Образование СНО-групп у C_2 и C_3 в окисленном звене молекулы целлюлозы должно приводить к ослаблению в ней ацетальной связи в кислой среде.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
6.IV.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Иванов, Е. Д. Каверзнева и З. И. Кузнецова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1953**, 374.
2. В. И. Иванов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 358.
3. N. E. Virkola, Paperi ja Puu Papper Och. Tra **40**, 367 (1958).
4. В. И. Иванов, Н. Я. Леншина и В. С. Иванова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1960**, 1136
5. В. И. Иванов и З. И. Кузнецова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 647.
6. S. H. Hed, The J. Text. **38**, T389 (1947).
7. C. A. Bunton, T. A. Lewis, J. Chem. Soc., **1955**, 4419.
8. F. Smith, V. Cleve, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 3091 (1955).

Н. И. ШУЙКИН и ТЯНЬ СИН-ХУА

ГИДРОГЕНОЛИЗ АЛКАНОВ СОСТАВА C_7 В ПРИСУТСТВИИ НИКЕЛЬГЛИНОЗЕМНОГО КАТАЛИЗАТОРА ПОД ДАВЛЕНИЕМ ВОДОРОДА

Вопросам каталитического гидрогенолиза алканов посвящен ряд исследований [1—3]. Гензель и Ипатьев [4] с целью получения сильно разветвленных углеводородов, например триптана, исследовали селективное деметилирование алканов с четвертичным и третичным атомами углерода в присутствии никеля на кизельгуре под давлением водорода. При исследовании строения высокомолекулярных алканов Кох [5] проводил их деметилирование на кобальтовом катализаторе, а Тиличеев и Полякова [6] — на никелевом. Одним из нас [7] было показано, что реакция деметилирования н.алканов хорошо протекает на скелетном Ni—Al- катализаторе в паровой фазе под обыкновенным давлением водорода. Недавно нами были выявлены оптимальные условия деметилирования метилциклогексана [8] и гидрогенолиза боковой цепочки других моноалкилциклогексанов [9] в присутствии никель-глиноземного катализатора при повышенном давлении водорода.

Для выяснения степени селективности катализатора и влияния строения некоторых алканов состава C_7 на характер и глубину их гидрогенолиза, в настоящей работе нами взяты для исследования н.гептан, 3-метилгексан, 2,4-диметилпентан и 2,2-диметилпентан. Первые два из этих углеводородов являются спутниками метилциклогексана в гептановометилциклогексановой фракции бензинов прямой гонки, два вторых — могут входить в состав бензольноциклогексановой фракции бензинов.

Исходные углеводороды обладали следующими свойствами:

	Т. кип. (760 *мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}
н.Гептан	98,4	1,3875	0,6840
3-Метилгексан	91,6	1,3884	0,6875
2,4-Диметилпентан	80,3	1,3815	0,6730
2,2-Диметилпентан	79,4	1,3820	0,6742

Гидрогенолиз их проводился в проточной системе при 360° под давлением водорода 20 *атм*, при молярном отношении водорода к углеводороду 4 : 1 и объемной скорости пропускания 0,2 час$^{-1}$. Состав жидкого катализата определялся методом газожидкостной хроматографии; отходящие газы анализировались на хроматографическом газоанализаторе. Полученные данные приведены в таблице.

Таблица

Состав жидких и газообразных катализатов

Исходные углеводороды		н. Гептан	3-Метилгексан	2, 4-Диметилпентан	2, 2-Диметилпентан
Выход жидкого катализата, %		80,2	81,0	84,0	82,5
Состав жидких катализатов	н.Гептан	78,5	—	—	—
	3-Метилгексан	—	78,1	—	—
	2,4-Диметилпентан	—	—	89,2	—
	2,2-Диметилпентан	—	—	—	78,5
	н.Гексан	14,7	1,0	—	—
	2-Метилпентан	—	6,2	9,1	2,1
	3-Метилпентан	—	9,0	—	—
	2,2-Диметилбутан	—	—	—	17,3
	н.Пентан	5,0	0,9	Следы	—
	2-Метилбутан	—	3,7	1,1	0,6
	2,2-Диметилпропан	—	—	—	1,5
	н.Бутан	1,4	0,5	Следы	—
	2-Метилпропан	—	0,4	0,6	—
	Пропан	0,4	0,2	Следы	—
Состав отходящих газов	H_2	84,8	89,6	96,6	93,2
	CH_4	14,0	10,2	3,3	6,8
	C_2H_6	~0,1	~0,2	—	—
	C_3H_8	~0,1	—	~0,1	—

Полученные результаты показывают, что в контакте с 10%-ным $Ni—Al_2O_3$ в принятых условиях исследованные алканы подвергаются только гидрогенолизу; реакция изомеризации алканов не имеет места. В тех же самых условиях метилциклогексан и циклогексан частично изомеризуются со сжатием цикла в соответствующие пентаметиленовые углеводороды. Следует, однако, отметить, что деметилирование 2,4-диметилпентана проходит несколько труднее деметилирования других алканов. В катализате 2,2-диметилпентана отсутствуют углеводороды состава ниже C_5, если не считать метана. Эти результаты согласуются с заключением Гензеля и Ипатьева о большой легкости гидрогенолиза метильной группы, связанной с вторичным атомом углерода, в сравнении с гидрогенолизом той же группы, связанной с третичным и в особенности с четвертичным атомом углерода.

Состав полученных газов и жидких катализатов показывают, что, по-видимому, гидрогенолиз исследованных нами алканов идет главным образом по механизму последовательного деметилирования [7]. На основе полученных результатов мы предлагаем следующие схемы каталитического гидрогенолиза алканов состава C_7 различного строения:

I. C–C–C–C–C–C–C $\xrightarrow[-CH_4]{H_2}$ C–C–C–C–C–C $\xrightarrow[-CH_4]{H_2}$ C–C–C–C–C $\xrightarrow[-CH_4]{H_2}$ C–C–C–C $\xrightarrow[-CH_4]{H_2}$ C–C–C $\xrightarrow[-CH_4]{H_2}$ C–C $\xrightarrow{H_2}$ 2CH₄

II. $\underset{1}{C}$–$\underset{2}{C}$–$\underset{3}{C}$(⁷C)–$\underset{4}{C}$–$\underset{5}{C}$–$\underset{6}{C}$ $\xrightarrow[-CH_4]{H_2}$
- → C–C–C(C)–C–C $\xrightarrow[-CH_4]{H_2}$ C–C(C)–C–C $\xrightarrow[-CH_4]{H_2}$ C–C(C)–C $\xrightarrow[-CH_4]{H_2}$ C–C–C
- → C–C(C)–C–C–C $\xrightarrow[-CH_4]{H_2}$ C–C(C)–C–C; C–C(C)–C–C $\xrightarrow[-CH_4]{H_2}$ C–C–C–C
- → C–C–C–C–C–C $\xrightarrow[-CH_4]{H_2}$ C–C–C–C–C $\xrightarrow[-CH_4]{H_2}$ C–C–C–C $\xrightarrow[-CH_4]{H_2}$ C–C–C $\xrightarrow[-CH_4]{H_2}$ C–C $\xrightarrow{H_2}$ 2CH₄

III. C–C(C)–C–C(C)–C $\xrightarrow[-CH_4]{H_2}$ C–C(C)–C–C–C $\xrightarrow[-CH_4]{H_2}$ C–C(C)–C–C $\xrightarrow[-CH_4]{H_2}$ C–C(C)–C $\xrightarrow[-CH_4]{H_2}$ C–C–C

IV. C–C(C)(C)–C–C–C $\xrightarrow[-CH_4]{H_2}$
- → C–C(C)(C)–C–C $\xrightarrow[-CH_4]{H_2}$ C–C(C)(C)–C
- → C–C(C)–C–C–C $\xrightarrow[-CH_4]{H_2}$ C–C(C)–C–C

Интересно отметить, что в молекуле 3-метилгексана, имеющей две метильные группы, связанные с вторичным атомом углерода, С—С-связь 5—6 легче подвергается гидрогенолизу, чем связь 1—2, что видно из сопоставления выходов 3-метилпентана и 2-метилпентана. Таким образом, в принятых нами условиях третичный углеродный атом в молекуле 3-метилгексана не только оказывает пассивирующее влияние на гидрогенолиз непосредственно связанной с ним метильной группы, но и на относительную легкость гидрогенолиза соседних С—С-связей. При этом гидрогенолиз С—С-связей, наиболее удаленных от третичного атома углерода, идет с большей скоростью. Эта закономерность преимущественного гидрогенолиза С—С-связей, наиболее удаленных от углеродного атома, несущего заместители, еще более определенно выражена на примере гидрогенолиза 2,2-диметилпентана, в молекуле которого имеется четвертичный атом углерода.

ВЫВОДЫ

1. Исследована реакция гидрогенолиза н.гептана, 3-метилгексана, 2,4-диметилпентана и 2,2-диметилпентана на 10%-ном $Ni—Al_2O_3$-катализаторе при 360° и давлении водорода 20 *атм*.

2. Установлена зависимость между местом преимущественного гидрогенолиза С—С-связей в молекулах этих алканов и их скелетной структурой. В молекулах разветвленных алканов гидрогенолизу преимущественно подвергаются С—С-связи, наиболее удаленные от третичного и четвертичного атомов углерода.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
18.IV.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Kiyoshi Morikawa, N. R. Trenner, H. S. Taylor, J. Amer. Chem. Soc. 59, 1103 (1937).
2. Kiyoshi Morikawa, N. S. Benedict, H. S. Taylor, J. Amer. Chem. Soc. 58, 1795 (1936).
3. Б. А. Казанский и З. А. Румянцева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., **1947**, 183.
4. V. Haensel, V. N. Ipatieff, J. Amer. Chem. Soc. 68, 345 (1946); Industr. Engng Chem. 39, 853 (1947).
5. H. Koch, E. Titzenthaler, Brennstoff-Chemie 31, 212 (1950).
6. М. Д. Тиличеев и А. А. Полякова, Химия и технология топлив и масел 1, 40 (1958).
7. Н. И. Шуйкин и М. И. Черкашин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 878.
8. Н. И. Шуйкин и Тянь Син-хуа, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 2015.
9. Н. И. Шуйкин и Тянь Син-хуа, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. (в печати).

Е. А. ВИКТОРОВА, Н. И. ШУЙКИН и Э. И. ПОЛЯНСКАЯ

ЦИКЛОАЛКЕНИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА ЦИКЛОГЕКСАДИЕНОМ-1,3

Исследований в направлении циклоалкенилирования фенолов циклогексадиеном до настоящего времени не проводилось. В литературе известны лишь формально аналогичные работы, посвященные алкенилированию фенола [1] и изомерных крезолов [2, 3] циклопентадиеном в присутствии фосфорной кислоты.

В настоящей работе нами было изучено циклоалкенилирование фенола циклогексадиеном-1,3 в присутствии фосфорной кислоты и смеси фосфорной и серной кислот, взятых в соотношении 6 : 1. При применении такой смеси (взятой в количестве 70% от веса реагирующих веществ) и проведении реакции при температуре 20—30° удалось достигнуть общего выхода продуктов циклоалкенилирования до 80%. Из продуктов циклоалкенилирования были выделены *o*- и *p*-(циклогексен-2-ил)фенолы с выходом 67%, 2,3-циклогексано-2,3-дигидробензофуран (5%), а также, по-видимому, ди-(циклогексен-2-ил)фенолы (8%), строение которых выяснено не было:

OH, $H_3PO_4 + H_2SO_4$, OH, OH, O

2,3-Циклогексано-2,3-дигидробензофуран образуется в результате циклизации *o*-(циклогексен-2-ил)фенола в процессе реакции, что было подтверждено циклизацией *o*-(циклогексен-2-ил)фенола под действием бромистоводородной кислоты. Была проведена изомеризация *o*- и *p*-(циклогексен-2-ил)фенолов в соответствующие (циклогексен-1-ил)фенолы действием едкого кали при 200°:

OH, KOH, 200°, OH

HO—, KOH, 200°, HO

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Циклогексадиен-1,3 был синтезирован по методике, описанной Домниным [2], с выходом 68% от теорет.: т.кип.79—81° (760 *мм*); n_D^{20}1,4741 и d_D^{20} 0,8414. Литературные данные [4]: т. кип. 79—80°; n_D^{13}1,4740 и d_4^{13}0,8400.

Синтез *o*- и *p*-(циклогексен-2-ил) фенолов. В колбу, снабженную механической мешалкой, шариковым холодильником, термометром и газопроводной трубкой, помещали 72,8 *г* (0,75*М*) фенола в 90 *мл* абсолютного толуола, 86 *г* фосфорной кислоты (уд. вес 1,69) и 13 *г* серной кислоты (уд. вес 1,84), пропускали ток азота и прибавляли в течение 4 час. 62 *г* (0,75*М*) циклогексадиена-1,3, не давая подниматься температуре реакционной смеси выше 30°. Далее реакционную смесь перемешивали еще в течение 8 час. при комнатной температуре, а затем отделяли кислотный слой, а толуольный — обрабатывали 10%-ным раствором едкого натра. Из щелочной вытяжки после обработки ее кислотой, просушивания выделившихся фенолов и разгонки их в вакууме были выделены, помимо исходного фенола, два вещества со следующими свойствами:

1) 50 *г* *o*-(циклогексен-2-ил) фенола с т. кип. 119—121° (3 *мм*); n_D^{20}1,5670; d_4^{20}1,0735; найдено *MR* 52,97 .$C_{12}H_{14}O_4\overline{F}_4$. Вычислено *MR* 52,88. Выход его составлял 39% от теорет. Температура плавления феноксипроизводного 129—130°. Найдено: С 72,36; 72,16; Н 6,95 7,04%. $C_{14}H_{16}O_3$. Вычислено: С 72,38; Н 6,93%. Метиловый эфир: т. кип. 144—146° (22 *мм*), n_D^{20}1,5522; d_4^{20}1,0354; найдено *MR* 58,49. $C_{13}H_{16}O_4\overline{F}_4$. Вычислено *MR* 58,71. Окислением метилового эфира перманганатом была получена *o*-метоксибензойная кислота с т. пл. 99—100°. Литературные данные [5]: т. пл. 100—101°.

2) 16 *г* *p*-(циклогексен-2-ил) фенола с т. кип. 139—141° (3 *мм*); т. пл. 72,8—73°; выход — 28% от теорет. Температура плавления феноксипроизводного 109—110°; найдено: С 72,42; 72,55; Н 7,04; 7,11%. $C_{14}H_{16}O_3$. Вычислено: С 72,38; Н 6,93%. Метиловый эфир: т. кип. 150—151° (22 *мм*); n_D^{20}1,5475 и d_4^{20}1,0275; найдено *MR* 58,49; вычислено *MR* 58,71. При окислении этого эфира была получена *p*-метоксибензойная кислота с т. пл. 184,2—184,5°.

По литературным данным эта кислота имеет т. пл. 184,2—184,4° [5]. Из нейтральной части катализата было выделено 5 *г* 2,3-циклогексано-2,3-дигидробензофурана (выход ~ 5% от теорет.) с т. кип. 110—112° (3 *мм*); n_D^{20}1,5538 и d_4^{20}1,0784; найдено *MR* 51,45. $C_{12}H_{14}O_3\overline{F}_3$. Вычислено *MR* 51,25.

Для подтверждения строения выделенного вещества была проведена циклизация *o*-(циклогексен-2-ил) фенола бромистоводородной кислотой. С этой целью к 10 *г* *o*-(циклогексен-2-ил) фенола прибавляли 20 *мл* ледяной уксусной кислоты и 10 *мл* 48%-ной бромистоводородной кислоты и нагревали реакционную смесь в течение 4 час. на водяной бане. После этого реакционную смесь экстрагировали эфиром, эфирную вытяжку промывали щелочью, затем водой и высушивали, а остаток после отгонки эфира перегоняли в вакууме. Было получено 3,6 *г* вещества с т. кип. 111—112° (3 *мм*), n_D^{20} 1,5532 и d_4^{20} 1,0790. Выход полученного таким путем 2,3-циклогексано-2,3-дигидробензофурана составлял 36%.

Изомеризация (циклогексен-2-ил)фенолов в (циклогексен-1-ил)фенолы. Для проведения изомеризации, 13 *г* *o*-(циклогексен-2-ил) фенола помещали в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и газопроводной трубкой, и нагревали в токе азота до 200°, затем постепенно добавляли к нему 14,5 *г* растертого в порошок едкого кали. Нагревание производилось в течение 4 час. После этого реакционную массу подкисляли и выделившийся фенол экстрагировали эфиром. После высушивания и отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме. Помимо неизмененного *o*-(циклогексен-2-ил) фенола было выделено 5 *г* (38%) *o*-(циклогексен-1-ил) фенола с т. кип. 139—145° (7 *мм*) и т. пл. 89—91°; выход 38%. Температура плавления феноксипроизводного 137,8—138,5°. Натриевая соль феноксипроизводного не растворима в воде, в то время как таковая *o*-(циклогексен-2-ил) фенола хорошо растворима в воде.

При проведении изомеризации в аналогичных условиях *p*-(циклогексен-2-ил) фенола был получен с выходом 40% *p*-(циклогексен-1-ил) фенол с т. кип. 148—149° (4 *мм*) и т. пл. 109—110°. Температура плавления его феноксипроизводного 146—147°.

ВЫВОДЫ

1. Изучено циклоалкенилирование фенола циклогексадиеном-1,3 в присутствии смеси фосфорной и серной кислот.
2. Продуктами реакции являются *o*-(циклогексен-2-ил) фенол с выходом 39% и *p*-(циклогексен-2-ил) фенол с выходом 28% от теорет.
3. Изомеризацией *o*- и *p*-(циклогексен-2-ил) фенолов в присутствии едкого кали получены соответствующие циклогексен-1-ил-фенолы.
4. Продуктом циклизации *o*-(циклогексен-2-ил) фенола является 2,3-циклогексан-2,3-дигидробензофуран.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 19.IV.60

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Bader, J. Amer. Chem. Soc. 75, 5967 (1953).
2. Е. А. Викторова, Н. И. Шуйкин и П. Н. Комаров, Вестник МГУ (в печати).
3. Е. А. Викторова, Н. И. Шуйкин и Г. С. Коростелева, Вестник МГУ (в печати).
4. Н. А. Домнин и А. С. Белецкая, Ж. общ. химии, 24, 1636 (1954).
5. И. Хейльброн и Х. М. Бэнбери, Словарь органических соединений, ИЛ, М., 1949, стр. 598—599.

С. Г. ЭНТЕЛИС, Г. В. КОРОВИНА и Н. М. ЧИРКОВ

ФУНКЦИЯ КИСЛОТНОСТИ РАСТВОРОВ ПРОПИЛЕНА В ВОДНОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

При изучении зависимости скорости кислотно-каталитических реакций от кислотности среды необходимо учитывать влияние реагентов на ее величину. Однако вопросу о влиянии добавок органических соединений на функцию кислотности водных растворов сильных кислот посвящено всего несколько работ [1—5]. В случае кислотно-каталитических превращений пропилена, при достаточно больших его концентрациях в растворе, также необходимо учитывать его влияние на функцию кислотности среды.

В настоящей работе исследовалось изменение функции кислотности 66,83%-ной H_2SO_4 при растворении в ней пропилена, сопровождающемся, как было показано нами ранее [6], одновременным образованием алкилкислоты и спирта. Измерения проводились индикаторным методом. В качестве индикатора использовался 2,4-динитроанилин, непротонизованная форма которого имеет спектр поглощения с максимумом при $\lambda = 350$ mμ. Коэффициент поглощения протонизованной формы в этой области практически равен нулю. Значения функции кислотности вычисляются по известной формуле [7]:

$$H_0 = pK_B + \lg \frac{c_B}{c_{BH^+}} = pK_B + \lg \frac{c_B}{c_0 - c_B},$$

где $pK_B = -\lg K_B$, K_B — обратная константа основности индикатора B; c_0 — полная концентрация индикатора в исходной кислоте; c_B и c_{BH^+} — концентрации непротонизованной и протонизованной форм индикатора соответственно.

Изменение функции кислотности с изменением состава среды выразится формулой

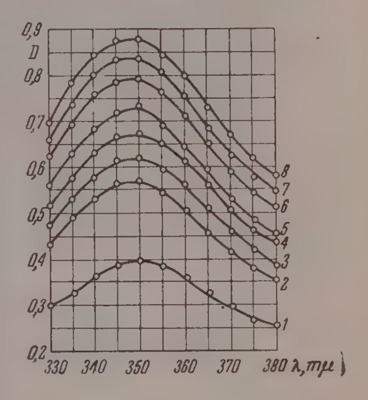
$$\Delta H_0 = H_{0\,i} - H_0 = \lg \frac{c_{B_0}(c_0 - c_{B_i})}{c_{B_i}(c_0 - c_{B_0})}, \tag{1}$$

где индексы 0 и i относятся к исходной кислоте и различно насыщенным пропиленом растворам. Если для исследуемой системы справедлив закон Ламберта-Бера, то $c_B = \frac{D_B}{\varepsilon}$, где D_B — оптическая плотность раствора; ε — коэффициент поглощения индикатора B. Полная концентрация индикатора в растворе $c_0 = \frac{m}{V_i}$, где m — количество индикатора; V_i — объем раствора. Тогда выражение (1) примет следующий вид:

$$\Delta H_0 = \lg \frac{D_{B_0}\left(\frac{m}{V_i} - \frac{D_{B_i}}{\varepsilon}\right)}{D_{B_i}\left(\frac{m}{V_0} - \frac{D_{B_0}}{\varepsilon}\right)} = \lg \frac{D_{B_0}\left(D_0 \frac{V_0}{V_i} - D_{B_i}\right)}{D_{B_i}\left(D_0 \frac{V_0}{V_0} - D_{B_0}\right)} = \lg \frac{D_{B_0}(D_0\rho - D_{B_i})}{D_{B_i}(D_0 - D_{B_0})}, \tag{2}$$

где $\rho = \frac{V_0}{V_i} = \frac{d_i}{d_0}$; d — удельный вес раствора; D_0 — оптическая плотность раствора, в котором весь индикатор находится в непротонизованной форме.

Измерение оптической плотности производилось на кварцевом спектрофотометре марки СФ-4 в цельнопаянных кварцевых кюветах объемом 5 $см^3$ и длиной 1,5 *см*, помещенных в термостатируемые кюветодержатели. Насыщение кислоты пропиленом происходило непосредственно в кювете, в которой затем измерялась оптическая плотность раствора. Кювета, наполненная кислотой с индикатором и соединенная с газовой бюреткой гибким шлангом, помещалась в термостат и интенсивно встряхивалась с частотой ~500 качаний в минуту. Количество поглощенного пропилена определялось по убыли газа из бюретки. В кювете сравнения находилась 66,83%-ная H_2SO_4. Учет того, что оптическая плотность серной кислоты, насыщенной пропиленом, отличается от оптической плотности исходной кислоты, делался на основании специально проведенных опытов. Измерение оптических плотностей D, необходимых для вычисления ΔH_0, проводилось в максимуме поглощения 2,4-динитроанилина при $\lambda = 350$ mμ



Фиг. 1. Спектр поглощения 2,4-динитроанилина в растворах C_3H_6 в 66,83%-ной H_2SO_4 разного состава. Концентрации C_3H_6 в *М/л* раствора соответственно равны:

1 — 0; *2* — 2,22; *3* — 2,85; *4* — 3,59; *5*—4,33; *6*—5,88; *7*—7,36; *8*—8,27

Удельные веса исследуемых растворов измерялись при помощи специально сконструированного пикнометра типа пикнометра Оствальда с объемом 1 $см^3$. Для наполнения пикнометра применялось приспособление, которое давало возможность забирать раствор непосредственно из кюветы под давлением без потерь растворенного газа, что имеет место при обычном засасывании. Все измерения выполнены при 50°. На фиг. 1 представлены спектры поглощения растворов 2,4-динитроанилина в 66,83%-ной H_2SO_4, содержащих различные количества растворенного пропилена. Как видно из фиг. 1, оптическая плотность растворов возрастает с увеличением концентрации пропилена, что указывает на повышение концентрации неионизованных молекул индикатора. В таблице представлены значения оптических плотностей исследуемых растворов, их удельные веса, а также рассчитанные по этим данным изменения функции кислотности.

Таблица

Изменение функции кислотности 66,83%-ной H_2SO_4 при поглощении пропилена

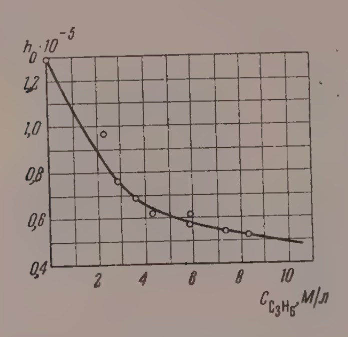
$T = 50°$; $D_0 = 2,345$

$c_{C_3H_6}$	d, *г/см³*	D_{B_i}	ΔH_0	$-H_{0i}$	$h_{0i} \cdot 10^{-5}$
0	1,542	0,38	0	5,11	1,29
2,22	1,506	0,55	0,18	4,93	0,96
2,85	1,493	0,60	0,23	4,88	0,76
3,59	1,478	0,66	0,27	4,84	0,69
4,33	1,463	0,72	0,32	4,79	0,62
5,88	1,430	0,78	0,35	4,76	0,57
5,93	1,428	0,74	0,32	4,79	0,61
7,36	1,398	0,82	0,37	4,74	0,54
8,27	1,374	0,86	0,39	4,72	0,52

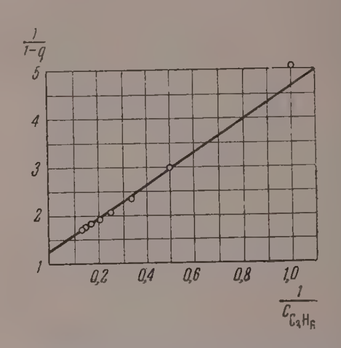
На фиг. 2 представлена зависимость кислотности среды от концентрации поглощенного пропилена. Между кислотностью исходного раствора h_0 и кислотностью раствора, содержащего $c_{C_3H_6}$ *М/л* пропилена, h_{0i} существует эмпирическая зависимость следующего вида:

$$h_{0\,i} = h_0\left(1 - \frac{ac_{C_3H_6}}{1 + bc_{C_3H_6}}\right). \qquad (3)$$

Параметры a и b уравнения (3) были вычислены при помощи графика в координатах $\frac{1}{1-q} - \frac{1}{c_{C_3H_6}}$ (фиг. 3), где $q = \frac{h_{0\,i}}{h_0}$; $a=0{,}3$, $b=0{,}4$.



Фиг. 2. Зависимость кислотности среды от концентрации поглощенного пропилена



Фиг. 3. График для вычисления параметров a и b уравнения (3)

При растворении в 66,83%-ной H_2SO_4 пропилен на 75% превращается в изопропиловый спирт [6], появлению которого и обязано в основном падение функции кислотности. Хотя спирт и является более слабым основанием по сравнению с водой [8—10], его роль в водном растворе кислоты сводится, видимо, к разрушению больших агрегатов молекул воды, образованных за счет водородных связей [8, 9]. В результате добавления спирта увеличивается число свободных молекул воды, которые являются более сильными акцепторами протонов, чем молекулы, находящиеся в агрегатах.

ВЫВОДЫ

1. При поглощении пропилена водной серной кислотой происходит снижение функции кислотности среды. Изменение кислотности хорошо описывается эмпирической формулой.
2. Измерены плотности растворов пропилена в 66,83%-ной H_2SO_4 при 50°.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
8.IV.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. Энтелис и Н. М. Чирков, Ж. физ. химии **31**, 1311 (1957).
2. J. C. D. Brand, J. Chem. Soc. **1950**, 1004.
3. W. W. Elliott, D. L. Hammick, J. Chem. Soc. **1951**, 3402.
4. В. И. Цветкова, Кандидатская диссертация, ин-т хим. физики АН СССР, М., 1956.
5. P. D. Bartlett, J. D. McCollum, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 1441 (1956).
6. С. Г. Энтелис, В. Е. Петракович, Г. В. Коровина и Н. М. Чирков, Докл АН СССР **114**, 848 (1957).
7. L. P. Hammett, A. J. Deyrup, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 2721 (1932).
8. R. G. Bates, G. Schwarzenbach, Helv. Chim. Acta, **38**, 699 (1955).
9. E. A. Braude, E. S. Stern, J. Chem. Soc. **70**, 1976 (1948); Nature, **161**, 169 (1948).
10. J. Hine, M. Hine, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 5266 (1952).

М. А. ДМИТРИЕВ, П. Т. АРТЕЕВ, Г. А. СОКОЛЬСКИЙ и И. Л. КНУНЯНЦ

СЕРУСОДЕРЖАЩИЕ ЛАКТАМЫ И ИХ ПОЛИМЕРЫ

Возросшее значение синтетических волокнистых материалов привлекает внимание исследователей к изучению различных аналогов полиамидных смол; в частности сообщалось о получении серусодержащих полиамидов и их полимеров [1]. В настоящей работе описываются неизвестные ранее лактамы и их полимеры, содержащие в углеводородной цепи атомы серы сульфидного и сульфонового типов.

Лактам β-аминоэттиокси-ω-пропионовой кислоты был получен перегруппировкой Бекмана — при нагревании тетрагидро-γ-тиопироноксима с концентрированной серной кислотой:

$$S\begin{matrix}\diagup CH_2—CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2—CH_2 \diagup\end{matrix}C=N—OH \xrightarrow{H_2SO_4} S\begin{matrix}\diagup CH_2—CH_2—NH \\ \diagdown CH_2—CH_2—CO\end{matrix} .$$

Этот же лактам удалось получить реакцией Шмидта — при обработке тетрагидро-γ-тиопирона азотистоводородной кислотой:

$$S\begin{matrix}\diagup CH_2—CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2—CH_2 \diagup\end{matrix}C=O + HN_3 \longrightarrow S\begin{matrix}\diagup CH_2—CH_2—NH \\ \diagdown CH_2—CH_2—CO\end{matrix} + N_2.$$

Если в последнем случае использовать избыток азотистоводородной кислоты, то основным продуктом реакции оказывается 1,2-тетразол-β, β'-диэтилсульфид:

$$S\begin{matrix}\diagup CH_2—CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2—CH_2 \diagup\end{matrix}C=O + 2HN_3 \longrightarrow S\begin{matrix}\diagup CH_2—CH_2—N—N \diagdown\!\!\diagdown \\ \diagdown CH_2—CH_2—C=N \diagup\end{matrix}N + N_2 + H_2O.$$

При окислении лактама β-аминоэттиокси-ω-пропионовой кислоты перекисью водорода в ледяной уксусной кислоте количественно образуется лактам β'-аминоэтансульфо-ω-пропионовой кислоты:

$$S\begin{matrix}\diagup CH_2—CH_2—NH \\ \diagdown CH_2—CH_2—CO\end{matrix} \xrightarrow[CH_3COOH]{H_2O_2} \begin{matrix}O \\ O\end{matrix}\!\!\!\geqslant S\begin{matrix}\diagup CH_2—CH_2—NH \\ \diagdown CH_2—CH_2—CO\end{matrix} .$$

Оба лактама представляют собой бесцветные кристаллические вещества, растворимые в воде и большинстве органических растворителей. При нагревании лактамов в присутствии различных добавок, как то: воды, сухих едких щелочей или металлического натрия, имеет место реакция полимеризации с образованием соответствующих полиамидов:

$$[—NH—CH_2—CH_2—S—CH_2—CH_2—CO—]_n$$

$$[—NH—CH_2—CH_2—SO_2—CH_2—CH_2—CO—]_n.$$

Полиамиды представляют собой прозрачные волокна или пленки, не растворимые в воде и большинстве органических растворителей, размягчающиеся при температурах $\sim 200°$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Перегруппировка тетрагидро-γ-тиопироноксима*. Смесь 18,4 *г* концентрированной серной кислоты и 1,1 *г* тетрагидро-γ-тиопироноксима нагревается до вскипания и начала выделения сернистого газа. Затем смесь охлаждается до комнатной температуры и выливается на 20 *г* льда. После нейтрализации (по лакмусу) пропусканием газообразного аммиака выпавший осадок отфильтровывается, а маточник упаривается в вакууме. Сухой остаток экстрагируется хлороформом. После отгонки растворителя выделяется 0,6 *г* бесцветных мелких кристаллов лактама β-аминоэттиокси-ω-пропионовой кислоты с т. пл. 109—110°; выход 55%. Найдено: C 45,74; H 6,75; N 10,50; S 24,90%. C_5H_9ONS. Вычислено: C 45,60; H 6,90; N 10,60; S 24,50%.

---

* Тетрагидро-γ-тиопироноксим приготавливался обработкой тетрагидро-γ-тиопирона гидроксиламином [2].

Иминирование тетрагидро-γ-тиопирона *. К свежеприготовленному раствору 1,6 *г* азотистоводородной кислоты и 1,9 *г* тетрагидро-γ-тиопирона в 50 *г* безводного хлороформа при перемешивании прибавляли по каплям 6,5 *г* концентрированной серной кислоты (уд. вес 1,84) с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 30°. Затем реакционная масса перемешивалась до прекращения выделения азота; маслянистый слой отделялся и по каплям выливался на 20 *г* льда. После нейтрализации (по лакмусу) сухим едким натром выпавший осадок отфильтровывался, а маточник экстрагировался хлороформом. После испарения хлороформа получено 1,0 *г* бесцветных мелких кристаллов лактама β-аминоэттиокси-ω-пропионовой кислоты с т. пл. 109—110°; выход 50%. Смешанная проба с препаратом, приготовленным по вышеприведенному способу, депрессии температуры плавления не дала.

Получение 1,2-тетразол-β,β′-диэтилсульфида. К свежеприготовленному раствору 3,2 *г* азотистоводородной кислоты и 1,5 *г* тетрагидро-γ-тиопирона в 100 *г* безводного хлороформа при перемешивании прибавляли по каплям 9,0 *г* концентрированной серной кислоты с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 30°. Затем реакционная масса перемешивалась до прекращения выделения азота; маслянистый слой отделялся и по каплям выливался на 40 *г* льда. После нейтрализации (по лакмусу) 30%-ным раствором едкого кали раствор упаривают в вакууме досуха; остаток экстрагировался этанолом. Спиртовые вытяжки упаривались, а сухой остаток перекристаллизовывался из горячей воды. Получено 0,5 *г* крупных ромбовидных кристаллов 1,2-тетразол-β,β′-диэтилсульфида с т. пл. 157°. Найдено: С 39,34; Н 5,16; N 34,39%. $C_5H_8N_4S$. Вычислено: С 39,20; Н 5,25; N 34,20%.

Окисление лактама β-аминоэттиокси-ω-пропионовой кислоты. К раствору 2 *г* лактама β-аминоэттиокси-ω-пропионовой кислоты в 15 *г* ледяной уксусной кислоты постепенно прибавляли 3 *г* 30%-ного водного раствора перекиси водорода с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 40°. Затем раствор упаривался на водяной бане в вакууме досуха и остаток перекристаллизовывался из абсолютного этанола. Получено 2 *г* лактама β-аминоэтансульфо-ω-пропионовой кислоты в виде белоснежных кристаллов с т. пл. 192—193°; выход 98%. Найдено: С 37,02; Н 5,80; N 8,44; S 19,82%. $C_5H_9O_3NS$. Вычислено: С 36,80; Н 5,52; N 8,58; S 19,69%.

Полимеризация лактама β-аминоэттиокси-ω-пропионовой кислоты. Лактам в присутствии следов металлического натрия (менее 1 *мг* на 10 *г* лактама) нагревался в запаянной стеклянной трубке в атмосфере азота в течение 2 час. при 180—200°. При этом образовывалась бесцветная стекловидная масса, являющаяся полимером лактама β-аминоэттиокси-ω-пропионовой кислоты. Найдено: С 45,36; Н 6,61; N 10,82; S 24,86%. $(C_5H_9ONS)_n$. Вычислено: С 45,60; Н 6,90; N 10,60; S 24,50.

Полимеризация лактама β-аминоэтансульфо-ω-пропионовой кислоты. Аналогичным способом получен полимер лактама β-аминоэтансульфо-ω-пропионовой кислоты. Найдено: С 36,62; Н 5,33; N 8,88; S 20,00% $(C_5H_9O_3NS)_n$. Вычислено: С 36,80; Н 5,52; N 8,58; S 19,69. Полимер растворяется в концентрированной азотной кислоте; при разбавлении этих растворов выделяется в виде пленок.

ВЫВОДЫ

1. Перегруппировкой тетрагидро-γ-тиопироноксима и иминированием тетрагидро-γ-тиопирона получен лактам β-аминоэттиокси-ω-пропионовой кислоты.
2. Окислением последнего получен лактам β-аминоэтансульфо-ω-пропионовой кислоты.
3. Получены полимеры обоих серусодержащих лактамов.

Поступило
18.IV.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Prochazka, Chem. Techn. 7, 19 (1955); W. V. Wirth, амер. пат. 2688014 (31.8.54); РЖХим. 55[18], 41361; G. Champetier, J. Khaladji, Bull. Soc. chim France **1955**, 1623; H. Behringer, G. F. Grunwald, Пат. ФРГ 943227 (17.5.56), РЖХим. 57 [23], 75392.
2. G. M. Bennett, L. D. Scoran, J. Chem. Soc. **1927**, 194.

---

* Тетрагидро-γ-тиопирон приготавливался конденсацией бис-β-карбоэтоксиэтилсульфида в присутствии этилата натрия [2].

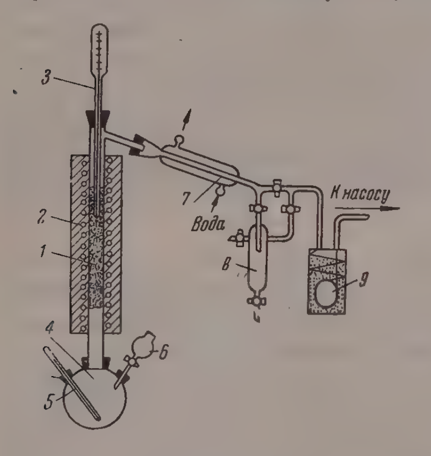
Л. Х. ФРЕЙДЛИН и В. З. ШАРФ

О ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОМ ОТЩЕПЛЕНИИ СПИРТОВЫХ ГРУПП 3,7-ДИМЕТИЛОКТАНДИОЛА-1,7 НА ТРИКАЛЬЦИЙ ФОСФАТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

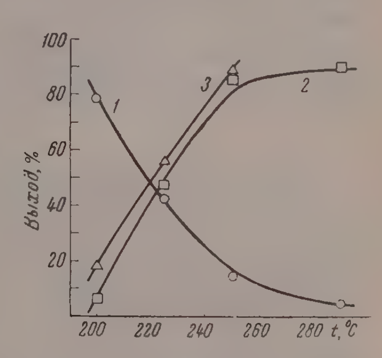
Известно, что наиболее легко дегидратируются третичные спирты, труднее теряют воду вторичные спирты и более трудно — первичные. Естественно ожидать, что именно в такой последовательности будут отщепляться третичные, вторичные и первичные спиртовые группы молекулы многоатомного спирта. С целью проверки этого предположения нами исследовалась дегидратация 3,7-диметилоктандиола-1,7. Дегидратация этого диола ранее не изучалась.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводились на установке проточного типа (фиг. 1) при остаточном давлении 20 *мм* рт. ст. В вертикальную трубку *1* из нержавеющей стали (ϕ 25 *мм*) с электрообогревом 2 *г* загружалось 100 *мл* (69 *г*) катализатора, приготовленного по [1], размер гранул 2×3 *мм*. Температура в слое катализатора регулировалась контактным термометром *3*. Снизу трубка соединялась с испарителем *4* — круглодонной колбой, имеющей два отвода: для термометра *5* и для капельной воронки *6*. Диол равномерно прикапывался в колбу, испарялся и в виде паров поступал в реакционную трубку. После конденсации в холодильнике *7* продукты реакции собирались в приемнике *8* и частично в ловушке *9*, охлаждаемой смесью льда и соли.



Фиг. 1. Схема установки по дегидратации в вакууме



Фиг. 2. Дегидратация 3,7-диметилоктандиола-1,7 в цитронеллол *(1)* и 3,7-диметилоктадиен *(2)*. Дегидратация цитронеллола в 3,7-диметилоктадиен *(3)*

3,7-Диметилоктандиол-1,7 (гидрооксицитронеллол) был получен с выходом 95% гидрированием 3,7-диметилоктан-7-ол 1-аля (гидрооксицитронеллаля) на скелетном никелевом катализаторе при 50° и 50—100 *атм* давления в спиртовом растворе. Диол имел т. кип. 133° (4 *мм*); d_4^{20} 0,9274; n_D^{20} 1,4609; найдено *MR* 51,46; вычислено *MR* 51,43. По литературным данным [2]: т. кип. 124—125° (1 *мм*); n_D^{17} 1,4618.

В каждом опыте, продолжавшемся 15—20 мин., пропускалось 25—30 *мл* диола. Катализат состоял из двух слоев: водного и масляного. Последний разгонялся при 22 *мм* на две фракции: фр I с т. кип. 73—75°; фр II с т. кип. 128—130° и остаток — непрореагировавший диол. После перегонки над металлическим натрием фр. I имела константы: т. кип. 162—164°; d_4^{20} 0,7984; n_D^{20} 1,4522. Спектр КРС ее имел две характерные линии: 1644 $см^{-1}$ (1) и 1669 $см^{-1}$ (4). Первая указывает на присутствие α-этиленовой связи, вторая — на этиленовую связь в ином положении, определение которого затруднено вследствие разветвленной структуры углеводорода. Эти свойства отвечают 3,7-диметилоктадиену. По литературным данным [3] 3,7-диметилоктадиен в зависимости от положения двойных связей имеет константы, колеблющиеся в пределах: т. кип. 160—179°; d_4^{20} 0.7580—0,7933; n_D^{20} 1,4358—1,4560. После перегонки фр. II имела константы: т. кип:

128—129° (22 *мм*); d_4^{20}0,8547; n_D^{20}1,4609, соответствующие цитронелолу [3]: т. кип. 118° (17 *мм*); d_4^{17}0,8565; n_D^{20}1,4566. Содержание цитронеллола во фр. II, определенное бромометрически, составило 101%, а ацетилированием в пиридине на холоду — 89,5%.

На фиг. 2 показано влияние температуры на направление и степень дегидратации 3,7-диметилоктандиола-1,7. При 200° диол селективно дегидратируется до цитронеллола, выход которого достигает 84%; продукта полной дегидратации — 3,7-диметилоктадиена — образуется лишь 5%. При повышении температуры реакции содержание цитронеллола в катализате (кривая *1*) падает, а выход диенового углеводорода (кривая *2*) соответственно возрастает. При 250° основным продуктом реакции становится 3,7-диметилоктадиен, выход которого составляет 85%, а при 290°—90%.

Полученные результаты показывают, что дегидратация 3,7-диметилоктандиола-1,7 на фосфате кальция с образованием диенового углеводорода протекает ступенчато по схеме:

$$\mathrm{C{-}C(C)(OH){-}C{-}C{-}C{-}C(C){-}C{-}C(OH)} \xrightarrow[\mathrm{I}]{-H_2O} \mathrm{C{=}C(C){-}C{-}C{-}C{-}C(C){-}C{-}C(OH)} \xrightarrow[\mathrm{II}]{-H_2O} \mathrm{C{=}C(C){-}C{-}C{-}C{-}C(C){-}C{=}C}$$

При более низкой температуре дегидратация идет по третичной спиртовой группе и образуется цитронеллол, а при более высокой отщепляется вторая молекула воды и получается 3,7-диметилоктадиен. Предложенный механизм реакции подтверждается также результатами, полученными при дегидратации цитронеллола. Из сопоставления данных по дегидратации 1,7-диметилоктандиола и цитронеллола (кривые *2* и *3*) видно, что при одних и тех же температурах 3,7-диметилоктадиен образуется примерно с одинаковым выходом. Очевидно, что такое сходство может иметь место лишь при ступенчатой дегидратации диола, когда стадия (II) лимитирует общую скорость процесса.

ВЫВОДЫ

1. Дегидратация 3,7-диметилоктандиола-1,7 на фосфатном катализаторе протекает ступенчато: сначала до цитронеллола, а затем — до 3,7-диметилоктадиена.
2. Ступенчатый характер процесса обусловлен положением гидроксильных групп (первичной и третичной) в молекуле 3,7-диметилоктандиола-1,7.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
20.IV.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Х. Фрейдлин и В. З. Шарф, Кинетика и катализ, 1, 247 (1960).
2. Z. Palfray, S. Sabetay, A. Rangel, Compt. rend. 212, 911 (1941).
2. Словарь органических соединений. Изд. ИЛ, М., 1949, 1, стр. 934, 558.

С. С. НОВИКОВ, А. А. ФАЙНЗИЛЬБЕРГ, С. Н. ШВЕДОВА и В. И. ГУЛЕВСКАЯ

КОНДЕНСАЦИЯ ГЕМ-ДИНИТРОАЛКАНОВ С АЛИФАТИЧЕСКИМИ АЛЬДЕГИДАМИ И АМИНАМИ

Реакция Манниха в ряду нитросоединений изучена на довольно большом числе нитроалканов и аминов. В качестве третьего компонента этой реакции используется, как известно, формальдегид. Возможность введения иных альдегидов в конденсацию с нитроалканами и аминами до настоящего времени систематически не исследовалась. С целью расширения области применения реакции Манниха в ряду нитросоединений, мы изучали поведение в этой реакции гомологов формальдегида — уксусного, пропионового и масляного альдегидов. В качестве соединений, несущих подвижный водород, мы выбрали динитрометан и его гомологи, а в качестве аминной составляющей — аммиак и метиламин.

Оказалось, что динитрометан гладко конденсируется с пропионовым или масляным альдегидом и аммиаком, давая соответственно, 2-амино-1,1-динитробутан (I) (выход 46%) и 2-амино-1,1-динитропентан (II) (выход 46%):

$$(NO_2)_2CH_2 + RCHO + NH_3 \rightarrow (NO_2)_2CH\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}HNH_2$$

$$(I),\ R{=}C_2H_5;\ (II),\ R{=}C_3H_7$$

При замене аммиака на метиламин также гладко образуются ожидаемые метиламинодинитроалканы. Выходы продуктов реакции — 2-метиламино-1,1-динитропропана (III), 2-метиламино-1,1-динитробутана (IV) и 2-метиламино-1,1-динитропентана (V) составляют 77,9, 65,5 и 65,5%.

$$(NO_2)_2CH_2 + RCHO + CH_3NH_2 \rightarrow (NO_2)_2CH\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}HNHCH_3$$

$$(III),\ R{=}CH_3;\ (IV),\ R{=}C_2H_5;\ (V),\ R{=}C_3H_7$$

В этих реакциях не наблюдается образования побочных продуктов; полученные образцы аминодинитроалканов оказываются, как правило, аналитически чистыми. 1,1-Динитроэтан и 1,1-динитропропан, подобно динитрометану, довольно легко вступают в реакцию с гомологами формальдегида и аммиаком. Так, 1,1-динитроэтан гладко реагирует с ацетальдегидом и аммиаком, причем с одной молекулой аммиака конденсируются две молекулы альдегида и две молекулы динитроэтана:

$$CH_3CH(NO_2)_2 + CH_3CHO + NH_3 \rightarrow CH_3C(NO_2)_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HNH\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HC(NO_2)_2CH_3 \quad (VI)$$

Выход 2,2,6,6-тетранитро-3,5,-диметил-4-азагептана (VI) составляет 70%.

1,1-Динитропропан реагирует с ацетальдегидом и аммиаком сложнее, чем динитроэтан. Продуктом реакции оказывается 3,3,9,9-тетранитро-4,6,8-триметил-5,7-диазаундекан (VII):

$$CH_3CH_2CH(NO_2)_2 + CH_3CHO + NH_3 \rightarrow CH_3CH_2C(NO_2)_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HNH\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HNH\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HC(NO_2)_2CH_2CH_3 \quad (VII)$$

На основании наших результатов можно сделать вывод, что способность конденсироваться с гомологами формальдегида и аминами является общим свойством гем-динитроалканов. До настоящей работы в литературе был описан единственный пример подобного рода — конденсация динитрометана с ацетальдегидом и аммиаком [1]. Наиболее реакционноспособным из изученных нами гем-динитроалканов является динитрометан: он почти мгновенно конденсируется с гомологами формальдегида и аминами. Возможно, реакции способствует то обстоятельство, что образующиеся продукты представляют собой внутренние соли; по-видимому, по этой же причине продукты реакции не вступают в дальнейшую конденсацию со второй молекулой альдегида и динитрометана. В случае динитроэтана, где продукты конденсации не обладают солеобразным характером, с одной молекулой амина реагируют по две молекулы альдегида и динитроалкана. 1,1-Динитроэтан реагирует медленнее, чем динитрометан. Еще медленнее реагирует 1,1-динитропропан, являющийся наименее реакционноспособным из изученных нами динитроалканов; выход продукта конденсации здесь наименьший (21%).

В связи с изучением конденсации гем-динитроалканов с альдегидами и аминами мы синтезировали 3,3-динитробутанол-2 (VIII) и 3,3-динитропентанол-2 (IX):

$$RCH(NO_2)_2 + CH_3CHO \rightarrow RC(NO_2)_2CH(OH)CH_3$$

$$(VIII),\ R{=}CH_3;\ (IX),\ R{=}C_2H_5$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие динитрометана с альдегидами и аминами. К эфирному раствору динитрометана, полученного из 0,01 *M* его калиевой соли, прибавляли при перемешивании и охлаждении ледяной водой 0,01 *M* альдегида, 3 *мл* спирта и 0,01 *M* 26%-ного водного раствора аммиака (или 3 *мл* воды и 0,01 *M* 24,5%-ного водного раствора метиламина). Смесь встряхивали 15 мин., охлаждая ледяной водой, и выдерживали час при обычной температуре, периодически встряхивая. Отфильтровывали желтый кристаллический продукт реакции, промывали его небольшими количествами ледяной воды и спирта и 3—4 раза эфиром, высушивали на воздухе. Таким путем получены:

2-Амино-1,1-динитробутан (I), выход 46%, считая на калиевую соль динитрометана, т. пл. 117° (с разложением). Найдено: С 29,43; 29,52; Н 5,80; 6,10; N 25,24; 25,41%. $C_4H_9O_4N_3$. Вычислено: С 29,45; Н 5,56; N 25,76%.

2-Амино-1,1-динитропентан (II), выход 46%, т. пл. 112° (с разложением). Найдено: С 33,84; 34,09; Н 5,90; 6,17; N 23,98; 23,80%. $C_5H_{11}O_4N_3$. Вычислено: С 33,90; Н 6,26; N 23,72%.

2-Метиламино-1,1-динитропропан (III), выход 77,9%, т. пл. 100—101° (с разложением, в запаянном капилляре, перекристаллизован из воды). Найдено: С 29,57; 29,53; Н 5,53; 5,57; N 25,47; 25,30%. $C_4H_9O_4N_3$. Вычислено: С 29,45; Н 5,56; N 25,76%.

2-Метиламино-1,1-динитробутан (IV), выход 65,5%, т. пл. 97° (с разложением, в запаянном капилляре, перекристаллизован из воды). Найдено: С 34,28; 34,04; Н 6,29; 6,39; N 23,94; 23,90%. $C_5H_{11}O_4N_3$ Вычислено: С 33,90; Н 6,26; N 23,73%.

2-Метиламино-1,1-динитропентан (V), выход 65,5%, т. пл. 82—83° (с разложением, в запаянном капилляре, перекристаллизован из воды). Найдено: С 37,44; 37,43; Н 6,78; 6,72; N 22,19; 22,09%. $C_6H_{13}O_4N_3$. Вычислено: С 37,69; Н 6,85; N 21,98%.

2,2,6,6-Тетранитро-3,5-диметил-4-азагептан (VI). К 0,95 *мл* (0,015 *М*) 30%-ного водного раствора аммиака приливали смесь 3,6 *г* (0,03 *М*) 1,1-динитроэтана и 1,5 *г* (0,03 *М*) ацетальдегида, встряхивали 15 мин., периодически охлаждая ледяной водой и оставляли на двое суток при обычной температуре. Осадок отфильтровывали, промывали водой и небольшим количеством спирта. Выход белого кристаллического (VI) 3,24 *г* (70%), т. пл. 73—74° (перекристаллизован из CCl_4). Найдено: С 31,27; 31,46; Н 4,88; 4,91; N 22,24; 22,48%. $C_8H_{15}O_8N_5$. Вычислено: С 31,07; Н 4,89; N 22,63%.

3,3,9,9-Сетранитро-4,6,8-триметил-5,7-диазаундекан (VII). К 1,45 *мл* (0,02 *М*) 26%-ного водного раствора аммиака прибавляли 2 *мл* воды и затем при перемешивании и охлаждении смесь 2,7 *г* (0,02 *М*) 1,1-динитропропана и 1,65 *мл* (0,03 *М*) ацетальдегида, встряхивали 15 мин. при охлаждении ледяной водой, 2 часа при обычной температуре и оставляли на сутки. Полученную смесь масла и кристаллов растирали с несколькими каплями спирта, отфильтровывали продукт реакции, промывали его водой, минимальным количеством спирта и эфиром. Выход желто-зеленого (VII) 0,8 *г* (21%), т. пл. 90°. Найдено: С 37,44; 37,35; Н 6,42; 6,40; N 21,70; 21,73%. $C_{12}H_{24}O_8N_6$. Вычислено: С 37,89; Н 6,36; N 22,09%. Строение (VII) подтверждено определением числа амино-групп (потенциометрически) и молекулярного веса: найден мол. вес 378, вычислен для $C_{12}H_{24}O_8N_6$ мол. вес 380.

3,3-Динитробутанол-2 (VIII). К смеси 2,4 *г* (0,02 *М*) 1,1-динитроэтана, 5 *мл* спирта, 1 *мл* воды и 0,1 *мл* 10 *N* NaOH прибавляли при перемешивании и охлаждении 0,02 *М* ацетальдегида (температура не выше 30—35°), нагревали 4 дня при 35—38°, нейтрализовали 0,1 *мл* 36%-ной HCl, отгоняли спирт, извлекали эфиром и высушивали сульфатом магния. После испарения эфира остается жидкий (VIII). Из него получали 3,5-динитробензоат [2], т. пл. 99—101° (перекристаллизован из петролейного эфира). Найдено: С 36,73; 36,89; Н 2,77; 2,60; N 15,44; 15,65%. $C_{11}H_{10}O_{10}N_4$. Вычислено: С 36,88; Н 2,81; N 15,64%.

Аналогично получен 3,5-динитробензоат (IX); т. пл. 143° (перекристаллизован из CCl_4). Найдено: С 38,59; 38,33; Н 3,34; 3,23; N 14,79; 14,87%. $C_{12}H_{12}O_{10}N_4$. Вычислено: С 38,71; Н 3,24; N 15,05.

ВЫВОДЫ

Гем-динитроалканы легко конденсируются с уксусным, пропионовым, масляным альдегидами и аминами. Использование этих альдегидов, вместо формальдегида, расширяет область применения реакции Манниха в ряду нитросоединений.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
26.IV.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Duden, K. Bock, H. Reid, Ber. 38, 2036 (1905).
2. В. С. Джонсон, Р. Д. Шеннан и Р. А. Рид, Органические реактивы для органического анализа, ИЛ, М., 1948, стр. 56.

В. Ф. МИРОНОВ и Н. Г. МАКСИМОВА

СИНТЕЗ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ПРОПАРГИЛОВОГО СПИРТА

В работах Петрова [1—6] и Шостаковского [7—12] с их сотрудниками показано, что на основе ацетиленовых спиртов раскрываются широкие возможности синтеза разнообразных непредельных кремнеорганических соединений. В этих превращениях были использованы диметилэтинилкарбинол и ряд его аналогов и производных. Однако возможности синтеза кремнеорганических соединений на основе простейшего ацетиленового спирта, пропаргилового, исследованы еще не были. Заполняя этот пробел, мы в настоящей работе изучили ряд превращений пропаргилового спирта по представленой ниже схеме:

$RnSi(OCH_2C{\equiv}CH)_{4-n}$ (III) ← ($RnSiCl_{4-n}$) — $CH{\equiv}C{-}CH_2OH$

$CH{\equiv}C{-}CH_2OH \xrightarrow{CH_2=CHCN} CH{\equiv}CCH_2OCH_2CH_2CN$

$CH{\equiv}CCH_2OCH_2CH_2CN \xrightarrow{HSiCl_3} Cl_3SiCH{=}CHCH_2OCH_2CH_2CN$ (V) $\xrightarrow{CH_3MgCl} (CH_3)_3SiCH{=}CHCH_2OCH_2CH_2CN$ (VI)

$CH{\equiv}C{-}CH_2OH \xrightarrow{RMgX,\ (CH_3)_3SiCl} (CH_3)_3SiC{\equiv}CCH_2OH$ (I)

$CH{\equiv}C{-}CH_2OH \xrightarrow{HSiCH_3(C_2H_5)_2} (C_2H_5)_2CH_3SiCH{=}CHCH_2OH$ (II)

$(C_2H_5)_2CH_3SiCH{=}CHCH_2OH \xrightarrow{CH_2=CHCN} (C_2H_5)_2CH_3SiCH{=}CHCH_2OCH_2CH_2CN$

$(C_2H_5)_2CH_3SiCH{=}CHCH_2OH \xrightarrow{H_2} (C_2H_5)_2CH_3SiCH_2CH_2CH_2OH$ (IV)

$Cl_2CH_3SiCH_2CH_2CH_2O_2CCH_3 \xrightarrow{C_2H_5MgBr} (C_2H_5)_2CH_3SiCH_2CH_2CH_2OH$ (IV)

В этих превращениях следует обратить внимание на доказанный нами порядок присоединения R_3SiH к пропаргиловому спирту, который не совпадает с порядком присоединения этих гидридсиланов к $(CH_3)_2C(OH)C{\equiv}CH$ [2, 3].

$$R_3SiH + CH{\equiv}C{-}C(CH_3)_2{-}OH \rightarrow CH_2{=}C(SiR_3){-}C(CH_3)_2{-}OH$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

γ-(Триметилсилил)пропаргиловый спирт $(CH_3)_3SiC{\equiv}CCH_2OH$ (I). К C_2H_5MgBr, полученному в 0,6 *л* эфира из 49 *г* магния и 230 *г* бромистого этила, добавлено 40 *г* пропаргилового спирта. Содержимое колбы оставлено на ночь. На следующий день в колбу добавлено 70 *г* триметилхлорсилана и из колбы отогнан эфир. Остаток нагревался на кипящей водяной бане в течение 3 час. После добавления 400 *мл* эфира содержимое колбы разложено подкисленной водой. Эфирный слой совместно с эфирными вытяжками из водного слоя высушен Na_2SO_4. После отгонки эфира вакуумной перегонкой остатка выделено 40 *г* γ(триметилсилил)пропаргилового спирта; т. кип. 65° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4518; d_4^{20} 0,8753; найдено *MR* 39,50; вычислено *MR* 39,48; выход 43,5%. Найдено: C 55,98; 56,09; H 9,34; 9,64; Si 22,29; 22,00%. $C_6H_{12}SiO$. Вычислено: C 56,19; H 9,43; Si 21,90%.

Спектр КРС*. 148 (1), 173 (1о. ш.), 220 (0 ош.), 261 (1), 382 (4), 438 (0), 600 (7), 645 (7), 693 (4), 763 (1), 832 (0), 975 (0), 1045 (0), 1191 (0), 1254 (4), 1404 (0), 1445 (1), 2177 (10), 2200 (8), 2959 (8).

γ-(Диэтилметилсилил) аллиловый спирт $(C_2H_5)_2CH_3SiCH{=}CHCH_2OH$ (II). В смесь, состоящую из 24 *г* диэтилметилсилана и 16 *г* пропаргилового спирта, добавлено 0,1 *мл* 0,1 *N* раствора $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$. При размешивании образуется эмульсия, которая при подогревании постепенно исчезает. Подогревание прекращается, когда температура смеси достигает 140—145°. Вакуумной перегонкой выделено 25 *г* γ-(диэтилметилсилил) аллилового спирта (II) с т. кип. 99—100° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4605; d_4^{20} 0,8734; найдено *MR* 49,69; вычислено *MR* 49,64; выход 67,5%. Найдено: C 60,89, 60,92; H 11,61, 11,44; Si 18,03, 18,14%. $C_8H_{18}SiO$. Вычислено: C 60,69; H 11,46; Si 17,74%.

* Спектры комбинационного рассеяния света сняты Л. А. Лейтес.

Спектр КРС. 245 (0), 268 (0), 403 (1ш), 559 (5ш), 594 (6ш), 650 (0), 916 (0), 677 (0), 931 (2), 1019 (1), 1134 (0), 1241 (3ш), 1305 (6ш), 1418 (8), 1464 (9ш), 1610 (3), 1623 (5), 2884 (10), 2909 (10), 2963 (10).

Продукт присоединения акрилонитрила к спирту (II) $(C_2H_5)_2CH_3SiCH = CHCH_2OCH_2CH_2CN$ получен обычным образом с выходом 60%; т. кип. 155° (20 *мм*); n_D^{20} 1,4582; d_4^{20} 0,9124; найдено *MR* 63,24; вычислено *MR* 63,63. Найдено: C 62,55, 62,69; H 9,76, 9,82; Si 13,30, 12,86%. $C_{11}H_{21}SiNO$. Вычислено: C 62,50; H 10,01; Si 13,28%.

γ-(Диэтилметилсилил) пропиловый спирт $(C_2H_5)_2CH_3SiCH_2CH_2CH_2OH$ (IV). Гидрирование 18,5 *г* γ-(диэтилметилсилил) аллилового спирта над никелем Ренея в утке в среде этилового спирта продолжалось до теоретического поглощения водорода, на что потребовалось 15 час. После перегонки выделен спирт: т. кип. 86° (9 *мм*); n_D^{20} 1,4505; d_4^{20} 0,8626. Хотя коэффициент преломления и температура кипения этого спирта несколько отличаются от коэффициента преломления заведомого γ-(диэтилметилсилил) пропилового спирта [т. кип. 92° (9 *мм*); n_D^{20} 1,4445; d_4^{20} 0,8630, полученного действием пяти молей C_2H_5MgBr на $Cl_2CH_3SiCH_2CH_2CH_2O_2CCH_3$], его спектр комбинационного рассеяния света, кроме очень слабых лишних линий 873 (1); 905 (0); 1325 (0); 2851 (1) полностью совпадает со спектром КРС заведомого γ-(диэтилметилсилил) пропилового спирта.

Спектр КРС. 550 (0), 580 (10), 597 (1), 645 (2ш), 661 (1ш), 710 (0), 726 (0), 752 (2ш), 795 (0), 861 (1), 972 (3ш), 1015 (4ш), 1056 (2ш), 1112 (2ш), 1139 (2ш), 1184 (3ш), 1232 (3), 1251 (1), 1302 (2ш), 1380 (1), 1415 (5ш), 1467 (6ш), 2875 (10), 2903 (10), 2937 (3), 2956 (10).

Пропаргилокситриметилсилан $CH{\equiv}CCH_2OSi(CH_3)_3$ (III). К смеси, состоящей из 56,1 *г* пропаргилового спирта, 79,1, *г* пиридина и 250 *мл* эфира, при размешивании добавляется в течение 3 час. 110 *г* триметилхлорсилана. Далее образовавшаяся соль пиридина отфильтровывается и промывается свежим эфиром. После обработки сухим HCl фильтрат вновь фильтруется и перегоняется на колонке. Получено 60 *г* пропаргилокситриметилсилана с т. кип. 110,8° (757 *мм*); n_D^{20} 1,4090; d_4^{20} 0,8333; найдено *MR* 38,05; вычислено *MR* 38,55; выход 47%. Найдено: C 56,19; 56,19; H 9,26, 9,01; Si 21,85, 22,06%. $C_6H_{12}SiO$. Вычислено: C 56,19; H 9,43; Si 21,90%.

Спектр КРС. 181 (6ш), 217 (5ш), 310 (5ш), 475 (0), 614 (10ш), 690 (1), 752 (0), 830 (0), 923 (0), 1033 (0), 1102 (0), 1185 (0), 1262 (0), 1379 (1), 1405 (1), 1452 (1), 2129 (10ш), 2900 (10ш), 2956 (10), 3107 (4).

Аналогичным образом синтезировались перечисленные ниже $C_2H_5(CH_3)_2SiOCH_2C{\equiv}CH$: т. кип. 134,8° (745 *мм*); n_D^{20} 1,4172; d_4^{20} 0,8339; найдено *MR* 42,92; вычислено *MR* 43,20; $(CH_3)_2Si(OCH_2C \equiv CH)_2$; т. кип. 73° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4368; d_4^{20} 0,966; найдено *MR* 45,57; вычислено *MR* 45,75; $C_2H_5Si(OCH_2C \equiv CH)_3$: т. кип. 118° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4550; d_4^{20} 1,0328; найдено *MR* 58,40; вычислено *MR* 58,10.

β-(γ-Трихлорсилилаллилокси) пропионитрил $Cl_3SiCH{=}CHCH_2OCH_2CH_2CN$ (V). Смесь, состоящая из 20 *г* β-пропаргилоксипропионитрила [т. кип. 111° (15 *мм*); n_D^{20} 1,4450; d_4^{20} 0,9962], 32 *г* трихлорсилана и 0,5 *мл* 0,1 *N* раствора $H_6PtCl_6 \cdot 6H_2O_2$, в изопропиловом спирте кипятится 5 час. Вакуумной перегонкой выделено 23 *г* β-(γ-трихлорсилилаллилокси) пропионитрила, т. кип. 140° (7 *мм*); n_D^{20} 1,4780; d_4^{20} 1,2900; найдено *MR* 53,5; вычислено *MR* 53,67. Найдено: Cl 61,00; 60,89%. $C_6H_8NOCl_3Si$. Вычислено Cl 60,94%. Метилирование CH_3MgCl приводит к выходу 50% β-(γ-триметилсилилаллилокси)пропионитрила (VI:) т. кип. 94—96° (6*мм*); n_D^{20} 1,4490; d_4^{20} 0,9084; найдено *MR* 54,13; вычислено *MR* 54,61.

ВЫВОДЫ

Исходя из пропаргилового спирта, синтезированы γ-триалкилсилилпропаргиловый и аллиловый спирты, а так же пропаргилоксисиланы.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
26.IV.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Петров, Л. Л. Щуковская и Ю. П. Егоров, Докл. АН СССР **93**, 293 (1953).
2. А. Д. Петров, Л. Л. Щуковская, С. И. Садых-заде и Ю. П. Егоров, Докл. АН СССР **115**, 522 (1957).
3. Л. Л. Щуковская, А. Д. Петров и Ю. П. Егоров, Ж. общ. химии **26**, 3338 (1956).
4. Л. Л. Щуковская, А. Д. Петров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 1011.
5. А. Д. Петров, И. М. Гвердцители и К. И. Черкезишвили, Докл. АН СССР **129**, 805 (1959).
6. А. Д. Петров и С. И. Садых-заде, Докл. АН СССР **129**, 584 (1959).
7. М. Ф. Шостаковский, И. А. Шихиев и Н. В. Комаров, Докл. АН СССР **109**, 344 (1956).
8. И. А. Шихиев, М. Ф. Шостаковский, Н. В. Комаров и Л. А. Каютенко, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 1139.
9. И. А. Шихиев, М. Ф. Шостаковский и Н. В. Комаров, Докл. АН АзССР **12**, 553 (1956).
10. М. Ф. Шостаковский, И. А. Шихиев и Н. В. Комаров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1956**, 1271.
11. И. А. Шихиев, М. Ф. Шостаковский и Л. А. Каютенко, Ж. общ. химии **29**, 2137 (1959).
12. И. А. Шихиев, М. Ф. Шостаковский и Л. А. Каютенко, Докл. АН АзССР, **14**, 687 (1958).

С. С. НОВИКОВ и Г. А. ШВЕХГЕЙМЕР

ПОЛУЧЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОКЕТОНОВ И НИТРОНИТРИЛОВ РЕАКЦИЕЙ ВИТТИГА

Недавно [1] мы описали синтез метиловых эфиров α,β-непредельных кислот, содержащих нитрогруппу, взаимодействием карбометоксиметилентрифенилфосфина $[(C_6H_5)_3P{=}CHCOOCH_3]$ с соответствующими альдегидами. Настоящая работа посвящена дальнейшему изучению этой реакции на примере получения непредельных ароматических нитронитрилов и нитрокетонов.

При нагревании цианометилентрифенилфосфина $(C_6H_5)_3P{=}CHCN$ с *m*-нитробензальдегидом, *p*-нитробензальдегидом или *o,o′,p*-тринитробензальдегидом в бензольном растворе получены соответствующие непредельные нитрилы:

$$m\text{-}NO_2C_6H_4{-}CHO + (C_6H_5)_3P{=}CHCN \rightarrow m\text{-}NO_2C_6H_4{-}CH = CHCN;$$

$$O_2N{-}C_6H_4{-}CHO + (C_6H_5)_3P{=}CHCN \rightarrow O_2N{-}C_6H_4{-}CH{=}CHCN;$$

$$2,4,6\text{-}(NO_2)_3C_6H_2{-}CHO + (C_6H_5)_3P{=}CHCN \rightarrow 2,4,6\text{-}(NO_2)_3C_6H_2{-}CH{=}CHCN.$$

Реакция нитроальдегидов с ацетилметилентрифенилфосфином $(C_6H_5)_3P{=}CHCOCH_3$ протекает еще легче и с высокими выходами образуются нитрозамещенные бензальацетоны:

$$m\text{-}O_2NC_6H_4\text{—}CHO + (C_6H_5)_3P{=}CHCOCH_3 \rightarrow m\text{-}O_2NC_6H_4\text{—}CH{=}CHCOCH_3$$

$$O_2N\text{—}C_6H_4\text{—}CHO + (C_6H_5)_3P{=}CHCOCH_3 \rightarrow O_2N\text{—}C_6H_4\text{—}CH{=}CHCOCH_3,$$

$$O_2N\text{—}C_6H_2(NO_2)_2\text{—}CHO + (C_6H_5)_3P{=}CHCOCH_3 \rightarrow O_2N\text{—}C_6H_2(NO_2)_2\text{—}CH{=}CHCOCH_3.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ацетилметилентрифенилфосфин был получен по способу, описанному ранее [2]:

$$CH_3COCH_2Cl + (C_6H_5)_3P \rightarrow (C_6H_5)_3PClCH_2COCH_3 \xrightarrow{NaOH} (C_6H_5)_3P = CHCOCH_3.$$

Получение цианометилентрифенилфосфина. Смесь 28,5 *г* трифенилфосфина, 18 *г* хлорацетонитрила и 150 *мл* сухого бензола кипятят с обратным холодильником в течение 8 час., осадок отфильтровывают и промывают бензолом, получают 36,2 *г* (выход количественный) хлористого цианометилтрифенилфосфония $(C_6H_5)_3PClCH_2CN$; т. пл. 244° [3]. 24 *г* полученной соли фосфония растворяют при перемешивании в 550 *мл* воды и при перемешивании постепенно прибавляют 50 *мл* 5%-ного водного раствора едкого натра, перемешивают 1 час, отфильтровывают осадок, промывают его водой, сушат на воздухе. Получают 18,0 *г* (85%) цианометилентрифенилфосфина с т. пл. 188—191°. Найдено: С 79,75; 79,63; Н 5,47; 5,55; Р 10,18; 10,29%. $C_{20}H_{16}NP$. Вычислено: С 79,87; Н 5,33; Р 10,29%.

Взаимодействие альдегидов с ацетилметилентрифенилфосфином и цианометилентрифенилфосфином. Смесь эквимолекулярных количеств альдегида и соответствующего фосфорана в сухом бензоле перемешивают 6—10 час. при 50—60° в токе азота, бензол удаляют в вакууме, остаток обрабатывают, как описано ниже, в каждом конкретном случае.

Реакция $(C_6H_5)_3P{=}CHCOCH_3$ с *m*-нитробензальдегидом. Остаток непрерывно экстрагируют горячим эфиром в течение 4 час., осадок отфильтровывают $[(C_6H_5)_3PO]$, эфир отгоняют. Получают *m*-нитробензальацетон, выход 80%, т. пл. 94—95° (из спирта). Литературные данные [4]: т. пл. 94—95°.

Реакция $(C_6H_5)_3P{=}CHCOCH_3$ с *p*-нитробензальдегидом. Остаток перекристаллизовывают из этилового спирта. Получают *m*-нитробензальацетон, выход 92%, т. пл. 109—110° (из спирта). Литературные данные [5]: т. пл. 110°.

Реакция $(C_6H_5)_3P{=}CHCOCH_3$ с *o,o′,p*-тринитробензальдегидом. Остаток непрерывно экстрагируют горячим эфиром в течение 6—8 час., остается небольшой остаток (А), из эфира выпадает осадок (Б), эфир отгоняют, получают остаток (В). Б кристаллизуют из спирта, А и В объединяют и кристаллизуют из спирта; объединяют полученные кристаллы. Получают *o,o′,p*-тринитробензальацетон с выходом 78%; т. пл. 132—133°. Найдено: С 42,94; 42,97; Н 2,48; 2,57; N 15,01; 15,08%. $C_{10}H_7N_3O_7$. Вычислено: С 42,71; Н 2,49; N 14,94%.

Реакция $(C_6H_5)_3P{=}CHCN$ с *m*-нитробензальдегидом. Остаток непрерывно экстрагируют горячим эфиром, эфир отгоняют, остаток перекристаллизовывают из спирта с добавкой нескольких капель воды. Получают нитрил *m*-нитрокоричной кислоты; выход 72%; т. пл. 160° (из спирта). Литературные данные [6]: т. пл. 160°.

Реакция $(C_6H_5)_3P{=}CHCN$ с *p*-нитробензальдегидом. Остаток перекристаллизовывают из этилового спирта. Получают нитрил *p*-нитрокоричной кислоты; выход 74%; т. пл. 202°. Литературные данные [6]: т. пл. 202°.

Реакция $(C_6H_5)_3P{=}CHCN$ с *o,o′,p*-тринитробензальдегидом. Остаток промывают теплым спиртом. Получают нитрил *o,o′,p*-тринитрокоричной кислоты; выход 71%, т. пл. 184—185° (из спирта). Найдено: С 41,20; 41,21; Н 1,49; 1,47; N 21,11; 21,40%. $C_9H_4N_4O_6$. Вычислено: С 40,91; Н 1,52; N 21,21%.

ВЫВОДЫ

Проведена реакция *m*-нитробензальдегида, *p*-нитробензальдегида и *o,o′,p*-тринитробензальдегида с цианометилентрифенилфосфином или ацетилметилентрифенилфосфином и таким образом получены соответствующие нитрилы коричной кислоты или бензальацетоны, содержащие нитрогруппы в бензольном ядре.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
26.IV.1960

ЛИТЕРАТУРА

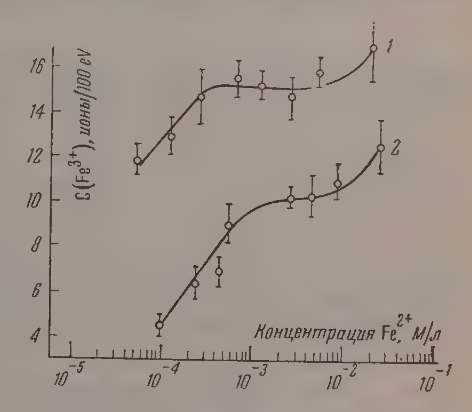
1. С. С. Новиков и Г. А. Швехгеймер, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 673.
2. F. Ramirer, S. Dershowitz, J. Organ. Chem. **22**, **41** (1957).
3. G. Wittig, H. Pommer, Пат. ФРГ 943648, 24.05.56.
4. D. Vorländer, Liebigs Ann. Chem. **294**, 253 (1896).
5. A. Baeyer, P. Becker, Ber. **16**, 1968 (1883).
6. O. L. Brady, C. D. Thomas, J. Chem. Soc. **121**, 2098 (1922).

А. К. ПИКАЕВ и П. Я. ГЛАЗУНОВ

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА НА РАДИАЦИОННЫЙ ВЫХОД ОКИСЛЕНИЯ ДВУХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА ПРИ ВЫСОКИХ МОЩНОСТЯХ ДОЗЫ ОБЛУЧЕНИЯ

Как известно [1], радиационный выход окисления двухвалентного железа G(Fe^{3+}) при низких мощностях дозы не зависит от концентрации исходного раствора в пределах 10^{-4}—10^{-2} *М/л*. Можно было предположить, что при высоких мощностях дозы вследствие большой концентрации радикалов в объеме раствора зависимость G(Fe^{3+}) от концентрации исходного раствора будет более заметной. С этой целью мы исследовали влияние высоких мощностей дозы на величину G(Fe^{3+}) при различных концентрациях раствора соли Мора.

Высокие мощности дозы, как и ранее [2—4], создавались при помощи импульсного электронного излучения. Начальная энергия электронов была равна 0,8—0,9 MeV. Методика проведения эксперимента и измерения мощности дозы была описана в наших предыдущих сообщениях [3, 4]. Растворы облучались в стеклянных ячейках со стеклянной мембраной (толщина мембраны 50—60 μ). Облучаемые объемы составляли 7—7,5 *мл*; толщина слоя жидкости — 5 *мм*. Во всех опытах применялась дважды перегнанная вода. Использовались 0,8 *N* сернокислые растворы соли Мора, насыщенные воздухом и содержащие 10^{-3} *М/л* NaCl. Трехвалентное железо определялось спектрофотометрически. Величина молярного коэффициента экстинкции Fe^{3+} в 0,8 *N* H_2SO_4 при 304 mμ принималась равной 2170 (при 24°) [5]. При концентрации Fe^{2+}, превышающей 10^{-2} *М/л*, в результаты вводилась поправка на самоокисление Fe^{2+}. Ниже на фигуре приведена найденная нами зависимость G(Fe^{3+}) от концентрации исходного раствора при высоких мощностях дозы облучения. Кривая *1* показывает эту зависимость при мощности дозы $\sim 10^{21}$ eV/*мл·сек*, а кривая *2* — при мощности дозы $\sim 3{,}5 \cdot 10^{22}$ eV/*мл·сек*. Каждое значение G(Fe^{3+}) является средним из 8—12 измерений. Величина поглощенной раствором энергии во всех случаях была много меньше дозы, требующейся для полного окисления двухвалентного железа и полного расхода кислорода, присутствующего в растворе. Как видно из фигуры, G(Fe^{3+}) при мощности дозы $\sim 10^{21}$ eV/*мл·сек* не зависит от концентрации исходного раствора в пределах $3 \cdot 10^{-3}$—10^{-2} *М/л*, а при мощности дозы $3{,}5 \cdot 10^{22}$ eV/*мл·сек* — в диапазоне 10^{-3}—10^{-2} *М/л*. Однако при меньших концентрациях Fe^{2+} G(Fe^{3+}) заметно уменьшается, составляя для $\sim 10^{-4}$ *М* раствора ~ 13 ионов/100 eV при мощности дозы $\sim 10^{21}$ eV/*мл·сек* и 4,5 иона/100 eV при мощности дозы $3{,}5 \cdot 10^{22}$ eV/*мл·сек*.



Зависимость G(Fe^{3+}) от концентрации раствора соли Мора:

1 — мощность дозы $\sim 10^{21}$ eV/*мл·сек*; *2* — мощность дозы $3{,}5 \cdot 10^{22}$ eV/*мл·сек*

Таким образом увеличение мощности дозы приводит к сужению области концентраций, в которой G(Fe^{3+}) не зависит от концентрации исходного раствора. Полученные результаты показывают, что при высоких мощностях дозы облучения становятся

более заметными эффекты, связанные с конкуренцией процессов взаимодействия: радикал — радикал и радикал — растворенное вещество. Следует отметить, что в случае низких концентраций соли Мора и при высоких мощностях дозы облучения значительную роль, по-видимому, играет реакция

$$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2.$$

Протекание этой реакции, очевидно, приводит к уменьшению величины $G(Fe^{3+})$.

ВЫВОДЫ

При высоких мощностях дозы облучения радиационный выход окисления двухвалентного железа значительно зависит от концентрации исходного раствора.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
27.IV.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Weiss, A. Allen, H. Schwarz, Доклад № 155, Женевская конференция по мирному использованию атомной энергии в 1955 г., **14**, М., 1958, стр. 216.
2. А. К. Пикаев и П. Я. Глазунов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 2244.
3. П. Я. Глазунов и А. К. Пикаев, Докл. АН СССР **130**, 1051 (1960).
4. А. К. Пикаев и П. Я. Глазунов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., **1960**, 940.
5. R. Schuler, A. Allen, J. Chem. Phys. **24**, 56 (1956).

А. Т. БАЛАБАН и К. Д. НЕНИЦЕСКУ

УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫЙ СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ ХЛОРАТА ПИРИЛИЯ

Было показано [1, 2], что перхлорат 2,4,6-триметилпирилия имеет в близкой ультрафиолетовой области две полосы поглощения: первая («полоса y») при 230 $m\mu$ и вторая («полоса x») при 285 $m\mu$ в уксусном растворе или в водном растворе хлорной кислоты 0,05 N. В связи с квантово-механическим расчетом этих спектров [3] возник вопрос о том, обусловлено ли изменение экстинкции и батохромный сдвиг, наблюдаемые [2] в ряду симм-триметилированных производных бензола, пиридина, пиридиния и пирилия гетероциклом как таковым, или же возрастанием гиперконъюгационного эффекта метильных групп. Для выяснения этого вопроса изучался спектр незамещенного перхлората пирилия (I). Клагес и Трегер [4], получившие это вещество (I), показали, что вода и спирты разрушают его и что единственным методом очистки является перекристаллизация из 52%-ной хлорной кислоты ($HClO_4$) при температурах ниже 70°. Мы нашли, что перхлорат пирилия, полученный тем же методом [4, 5], может быть гладко перекристаллизован из безводной уксусной кислоты (которая при разбавлении сероуглеродом не дает помутнения), содержащей примерно 1% 70%-ной хлорной

Таблица

Спектральные данные ароматических шестичленных циклов

Соединение	y-полоса		x-полоса		Литературные ссылки
	λ_{max}	ε_{max}	λ_{max}	ε_{max}	
Бензол	198	8000	255	250	[2]
Мезитилен	215	7420	265	219	[9]
Пиридин	195	7500	250	2000	[8]
сим-Коллидин	прим. 216	6900	267	4000	[10]
Перхлорат 1-метилпиридиния	—	—	259	4700	[11]
Перхлорат 1,2,4,6-тетраметилпиридиния					
Перхлорат пирилия	221	5100	268	7340	[2,11]
Перхлорат	219	2100	269	8800	—
2,4,6-триметилпирилия	230	4550	285	12000	[2]

кислоты. В этих условиях перхлорат пирилия выдерживает даже кипячение. Однако он является столь сильной льюисовской кислотой, что неселективно взаимодействует даже с такими слабыми нуклеофильными реагентами как вода и спирты, применяемые в качестве растворителей в нормальных реакциях замещенных пирилиевых солей, например, с аммиаком [4], перекисью водорода [6] или щелочными цианидами [7]. Поэтому в этих реакциях перхлорат пирилия дает лишь неопределенные продукты сольволиза, являющиеся производными глутаконового альдегида. Реакционная способность перхлората пирилия столь велика, что его уксуснокислый раствор быстро разрушает фильтровальную бумагу. Спектр поглощения в 10^{-4} *M* растворе в безводной уксусной кислоте, содержащей 1% хлорной кислоты — 70% имеет полосу *x* с λ_{max} 270 $m\mu$, ε_{max} 7850 и силой осцилятора $f=0{,}121$. Полосу *y* не удается выявить в силу непрозрачности уксусной кислоты ниже 240 $m\mu$. В $2\cdot10^{-4}$ *M* растворе в 64%-ной водной хлорной кислоте наблюдаются обе полосы со следующими характеристиками: *y*-полоса: λ_{max} 219 $m\mu$; ε_{max} 2100; $f=0{,}053$; λ_{min} 237,5; ε_{min} 640; *x*-полоса: λ_{max} 269, ε_{max} 8800, $f=0{,}140$. В безводной уксусной кислоте в отсутствие $HClO_4$ спектр совершенной иной, причем возникает одна единственная интенсивная полоса с λ_{max} 304,5 $m\mu$, ε_{max} 18 600 и $f=0{,}463$, обусловленная, вероятно. продуктом ацетолиза (II):

$ClO_4^{\ominus}$ (I) $\xrightleftharpoons{AcOH}$ [H, OAc] $\rightleftharpoons$ O=CH—CH=CH—CH=CH—O—C(CH$_3$)=O (II)

(II) $\rightleftharpoons$ + $HClO_4$ → HO—CH=CH—CH=CH—CH=$\overset{\oplus}{O}$—C(CH$_3$)=O $ClO_4^{\ominus}$ → избыток $HClO_4$ → (I)

Спектральные данные в случае основных ароматических шестичленных циклов, и в случае соответствующих 2,4,6-триметилированных производных приведены в таблице. Из таблицы следует, что батохромный эффект обусловлен в сравнимой мере как гетероциклом, так и заместителями.

ВЫВОДЫ

Батохромный сдвиг, наблюдаемый в УФ-спектрах симм-триметилированных производных бензола, пиридина, пиридиния и пирилия, обусловлен в сравнимой мере как гетероциклом, так и заместителями.

Политехнический институт и
Институт атомной физики,
Бухарест

Поступило
4.VI.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. R. C. Gibbs, J. R. Johnson, E. C. Hughes, J. Amer. Chem. Soc. **52**, 4895 (1930).
2. A. T. Balaban, V. E. Sahini, E. Kepjlinger, Tetrahedron **9**, 163 (1960).
3. Z. Simon, C. Volanschi, Studii şi Cercetări de Chimie, в печати.
4. F. Klagess, H. Träger, Chem. Ber. **86**, 1327 (1953).
5. P. Baumgarten, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 1166 (1926).
6. A. T. Balaban, C. D. Nenitzescu, Chem. Ber. **93**, 599 (1960).
7. A. T. Balaban, C. D. Nenitzescu, J. Chem. Soc., в печати.
8. А. Гиллен и Е. Штерн, Электронные спектры поглощения органических соединений, Изд. ИЛ, М., 1957, стр. 191.
9. E. A. Fehnel, M. Carmack, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2932 (1949).
10. D. Rostafinska, Rocz. Chem. **29**, 803 (1955).
11. E. M. Kosower, P. E. Klinedinst Jr. J. Amer. Chem. Soc. **78**, 3493 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 11

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛЛИЛГАЛОГЕНИДОВ С ТРИХЛОРГЕРМАНОМ

Глубокоуважаемый редактор!

Нами обнаружена новая реакция трихлоргермана с бромистым и хлористым аллилами, ведущая к образованию аллилтрихлоргермана по уравнению:

$$CH_2{=}CHCH_2X + HGeCl_3 \rightarrow CH_2{=}CHCH_2GeCl_3 + HX \ldots \quad (1)$$

Аллилтрихлоргерман ранее впервые был получен прямым методом синтеза из хлористого аллила и германия [1]. Уточненные нами свойства: т. кип. 155,5° (756 *мм*); n_D^{20} 1,4938, d_4^{20} 1,5480.

Как известно $HGeCl_3$ отличается от $HSiCl_3$ более высокой реакционной способностью, и при простом сливании при комнатной температуре и без катализаторов присоединяется по кратной связи различных олефинов и их производных [2, 3]

$$CH_2{=}CHCH_2Cl + HGeCl_3 \rightarrow ClCH_2CH_2CH_2GeCl_3 \ldots \quad (2)$$

При приливании $HGeCl_3$ к бромистому аллилу реакция однако, неожиданно прошла не по уравнению (2), а по уравнению (1) и с выходом 37% на бромистый аллил был получен аллилтрихлоргерман. В дальнейшем оказалось, что и при приливании к хлористому аллилу $HGeCl_3$ реакция проходит по уравнению (1), если она осуществляется в среде эфира. Выход здесь ниже, 17%.

Следует отметить, что в химии кремнеорганических соединений известна подобная реакция $HSiCl_3$ с хлористым аллилом [4, 5], но она проходит лишь при очень высокой температуре (600°) в газовой фазе

$$CH_2{=}CHCH_2Cl + HSiCl_3 \xrightarrow{600^\circ} CH_2{=}CHCH_2SiCl_3 + HCl.$$

Между тем обнаруженная нами аналогичная реакция $HGeCl_3$ с хлористым аллилом прошла при комнатной температуре в жидкой фазе.

В. Ф. Миронов, Н. Г. Джуринская и А. Д. Петров

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
26.IV.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и И. Е. Долгий, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1956**, 1146.
2. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и Н. Г. Джуринская, Докл. АН СССР **128**, 302 (1959).
3. В. Ф. Миронов, Н. Г. Джуринская и А. Д. Петров, Докл. АН СССР **131**, 98 (1960).
4. В. Ф. Миронов, А. Д. Петров и В. В. Писаренко, Докл. АН СССР **124**, 102 (1959).
5. В. Ф. Миронов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 1862.

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ГЕРМАНИЯ

Глубокоуважаемый редактор!

Нами показано, что взаимодействие диарилртути с солями двувалентного германия приводит к более высокоарилированным соединениям германия, чем арилирование диарилртутью четыреххлористого германия [1], дающее лишь моноарилгерманиевые соединения. 15-минутное кипячение эквимолекулярных количеств диарилртути и двуйодистого германия в толуоле дает с высоким выходом ди- и триарилированные германийорганические соединения. Схема реакции:

$$GeJ_2 + Ar_2Hg \rightarrow Ar_2GeJ_2 + Ar_3GeJ + AgHgJ + Hg.$$

Результаты опытов сведены в таблицу.

Таблица

Полученные Ge-органические соединения

Формула	Т. пл., °C	Выход, %	Формула	Т. пл., °C	Выход. %
$(C_6H_5)_2GeJ_2$	62—64	69	$(m\text{-}ClC_6H_4)_2GeJ_2$	61—63	73
$(C_6H_5)_3GeJ$	152—154	25,7	$(o\text{-}BrC_3H_4)_2GeJ_2$	155,5—157,5	68
$(p\text{-}CH_3C_6H_4)_2GeO$	221,5—222,5	63,7			64
			$(p\text{-}BrC_6H_4)_3GeJ$	170—171	28
$(o\text{-}CH_3C_6H_4)_2GeJ_2$	85—86,5	45,7	$(p\text{-}BrC_6H_4)_2GeO$		80
$(m\text{-}CH_3C_6H_4)$ GeJ	76—77,5	60	$(p\text{-}CH_3OC_6H_4)_3GeJ$	114—115	53,5
$(p\text{-}ClC_6H_4)_2GeJ_2$	67,5—69	74	$(p\text{-}C_2H_5OC_6H_4)_3GeJ$	95,5—97	62
$(p\text{-}ClC_6H_4)$ GeJ	133—134	7	$(o\text{-}C_2H_5OC_6H_4)_2GeJ_2$	137—138	50
$(o\text{-}ClC_6H_4)_2GeJ_2$	124—125,5	33,7	$(\beta\text{-}C_{10}H_7)_3GeJ$	174—176	14,7
			$(\beta\text{-}C_{10}H_7)_2GeO$	211—212,5	

Л. И. Емельянова и Л. Г. Макарова

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
8.VII.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Bauer, K. Burschkies, Ber. 65, 956 (1932).

ДЕЙСТВИЕ ЭТИЛМЕРКАПТАНА НА ТРИАЛЛИЛБОР

Глубокоуважаемый редактор!

Нами найдено, что триаллилбор реагирует с этилмеркаптаном при —15°, причем при применении равномолекулярных количеств реагентов получается пропилен и этиловый эфир диаллилтиоборной кислоты с выходом 62,5% от теорет.; т. кип. 67—70° (11 *мм*) d_4^{20} 0,8419, n_D^{20} 1,4719. Найдено: С 62,70; Н 10,05; В 6,86%; *MR* 51,24. $C_8H_{15}BS$. Вычислено: С 62,36; Н 9,81; В 7,02%; *MR* 51,28.

При действии 2*М* этилмеркаптана на 1 *М* триаллилбора образуется: 1) диэтиловый эфир аллилтиоборной кислоты с выходом 51,8% от теорет.; т. кип. 62—64° (2 *мм*); d_4^{20} 0,9563; n_D^{20} 1,5182. Найдено: С 48,60; Н 8,66; В 6,39%; *MR* 55,20. $C_7H_{15}BS_2$. Вычислено: С 48,28; Н 8,68; В 6,21%; *MR* 55,76. 2) Продукт присоединения этилмеркаптана по двойной связи к диэтиловому эфиру аллилтиоборной кислоты с выходом 31,8% от теорет.; т. кип. 133,5—134° (2 *мм*); d_4^{20} 1,0076; n_D^{20} 1,5312. Найдено: С 45,97; Н 8,91; В 4,58%; *MR* 72,57. $C_9H_{21}BS_3$. Вычислено; С 45,75; Н 8,96; В 4,58%; *MR* 73,47.

Нами установлено, что последнее соединение может быть получено путем смешения этилмеркаптана с диэтиловым эфиром аллилтиоборной кислоты с выходом 77,4% от теоретического. Этилмеркаптан способен также присоединяться к ди-н. бутиловому эфиру аллилтиоборной кислоты с образованием ди-н. бутилового эфира 2-этилмеркапто-н. пропилборной кислоты с т. кип. 104—106° (1,5 *мм*); d_4^{20} 0,9035; n_D^{20} 1,4514.

Найдено: С 60,22; Н 11,18; В 4,20%; MR 77,62. $C_{13}H_{29}BO_2S$.
Вычислено: С 59,99; Н 11,23; В 4,16%; *MR* 77,44.

Б. М. Михайлов и Ф. Б. Туторская

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
10.VIII.1960

ПОПРАВКИ

В № 5 за 1960 г. на стр. 811, в третьем столбце таблицы следует читать: $[k \cdot 10^{13}]$ в $см^3 \cdot сек^{-1}$.

На стр. 951 первую формулу сверху надо читать:

$$HC{\equiv}C-C_6H_4-C{\equiv}C-\left(C{\equiv}C-C_6H_4-C{\equiv}C\right)_n-C{\equiv}C-C_6H_4-C{\equiv}CH \cdot HCl$$

В № 10 на стр. 1821 формулу (II) следует читать:

C_6H_5 OCOR′
C
R
N
(II)

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

PHYSICAL CHEMISTRY

ORGANIC AND BIOLOGICAL CHEMISTRY

LETTERS TO THE EDITOR

Цена 15 руб.